

CFG03435

US

CN

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 2月25日

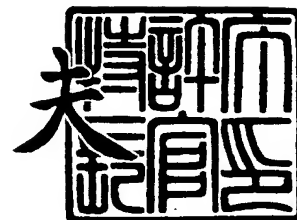
出 願 番 号
Application Number: 特願2004-049917
[ST. 10/C]: [JP2004-049917]

出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社

2004年 4月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3032902

【書類名】 特許願
【整理番号】 5521512-01
【提出日】 平成16年 2月25日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内
 【氏名】 河本 恵司
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内
 【氏名】 御厨 裕司
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内
 【氏名】 勝田 恭史
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内
 【氏名】 鍋木 武志
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内
 【氏名】 登坂 恵美
【特許出願人】
 【識別番号】 000001007
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 【氏名又は名称】 キャノン株式会社
 【代表者】 御手洗 富士夫
【代理人】
 【識別番号】 100090538
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 恵三
 【電話番号】 03-3758-2111
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096965
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内尾 裕一
 【電話番号】 03-3758-2111
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-281761
 【出願日】 平成15年 7月29日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011224
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9908388

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤及び硫黄原子を有する樹脂を含有するトナー粒子と、該トナー粒子に混合されている無機微粉体を有するトナーであって、

i) 該トナー粒子が、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及びリンからなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、且つ、下記式を満足し、

$$4 \leq (\text{上記元素の含有量の合計 (T) : ppm}) / (\text{硫黄元素の含有量 (S) : ppm}) \leq 30$$

i i) 該トナーの重量平均粒径 (D4) が $3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ であり、

i i i) 該トナーの平均円形度が $0.950 \sim 0.995$ である、
ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

トナーを風力分級することにより得られる重量平均粒径 (D4) よりも微粉側に含有される硫黄元素量 (S-f) とトナー中に含有される硫黄元素量 (S-m) との関係が下記式：

$$(S-f) \geq (S-m)$$

を満足することを特徴とする請求項 1 に記載のトナー

(ここで、該微粉側は以下の式：

$$\{(\text{トナーの D4}) \times 0.7\} \leq (\text{微粉側の D4 範囲}) \leq \{(\text{トナーの D4}) \times 0.8\}$$

を満たすように風力分級されたものと定義する)。

【請求項 3】

X線光電子分光分析により測定される、トナー表面に存在する炭素元素の含有量 (原子個数%) (A) に対するトナー表面に存在する硫黄元素の含有量 (原子個数%) (E) の比 (E/A) が $0.0003 \sim 0.0050$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

X線光電子分光分析により測定される、トナー表面に存在する炭素元素の含有量 (原子個数%) (A) に対するトナー表面に存在する窒素元素の含有量 (原子個数%) (F) の比 (F/A) が $0.0005 \sim 0.0100$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 5】

X線光電子分光分析により測定され、トナー表面に存在する硫黄元素の含有量 (原子個数%) (E) に対するトナー表面に存在する窒素元素の含有量 (原子個数%) (F) が $1 \leq F/E \leq 8$ の関係を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】

比 (F/E) が、 $1 \leq F/E \leq 6$ の関係を満足することを特徴とする請求項 5 に記載のトナー。

【請求項 7】

比 (F/E) が、 $2 \leq F/E \leq 8$ の関係を満足することを特徴とする請求項 5 に記載のトナー。

【請求項 8】

比 (F/E) が、 $2 \leq F/E \leq 6$ の関係を満足することを特徴とする請求項 5 に記載のトナー。

【請求項 9】

トナー粒子において、 $100 \leq T \leq 2000$ の関係を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】

トナー粒子において、 $100 \leq T \leq 1500$ の関係を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 11】

トナー粒子において、 $100 \leq T \leq 1000$ の関係を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 12】

該無機微粉体が、少なくともシリカ、酸化チタン、アルミナ、またはそれらの複酸化物の中から選ばれる一種であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 13】

該無機微粉体が疎水化处理されていることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 14】

該無機微粉体が少なくともシラン化合物及び／またはシリコンオイルで疎水化处理されていることを特徴とする請求項 13 に記載のトナー。

【請求項 15】

該無機微粉体がシリカであり、該トナーは、シリカの遊離率が 0.05 乃至 5.00 % であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 16】

該トナーは、平均円形度が 0.960 乃至 0.995 であることを特徴とする請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 17】

該トナーは、モード円形度が 0.99 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 18】

該トナーは、重量平均粒径 (D_4) が $4 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 17 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 19】

該トナーが、非磁性トナーであることを特徴とする請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 20】

該トナー粒子が、水系媒体中にて製造されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 19 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 21】

該トナー粒子が、懸濁重合法で製造されたものであることを特徴とする請求項 20 に記載のトナー。

【書類名】明細書

【発明の名称】トナー

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などを利用した記録方法に用いるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により静電荷像担持体（以下、感光体ともいう）上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像して可視像たるトナー像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【0003】

電氣的潜像をトナーにより可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法、キャリアとトナーからなる二成分系現像剤を用いる磁気ブラシ現像法、トナー担持体が感光体と非接触でトナーをトナー担持体から感光体へ飛翔させる非接触一成分現像法、トナー担持体を感光体に圧接させ電界によってトナーを転移させる接触一成分現像法、磁性トナーを用いたジャンピング法が用いられている。

【0004】

近年、プリンター装置などの電子写真装置は、技術の方向としてより高解像度化しており、即ち、従来300、600dpiであったものが1200、2400dpiとなってきた。従って現像方式もこれにともなっており、より高精細が要求されてきている。また、複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主である為、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンター装置と同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。

【0005】

さらに、電子写真の分野において、カラー化が急速に進んでいる。カラー画像は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色のトナーを適宜重ねて現像することにより形成されるため、各色トナーには単色のときよりも高い現像特性が求められる。そのため、トナーの帯電性を均一に制御することが重要となってきた。

【0006】

トナーの帯電性を制御するために、荷電制御剤が使用されるが、通常使用される主な荷電制御剤は、中心金属にリガンド成分が配位した錯体構造をとる化合物と、帯電サイトとなる極性官能基を含有する高分子化合物の2つのタイプに大別される。錯体構造をとる化合物は結晶性を有するために結着樹脂との相溶性が悪く、均一に分散するためにはトナーの製造方法に制約を受けることがある。それに対して、高分子化合物タイプの荷電制御剤は樹脂との相溶性が得られやすく均一に分散するため、使用する上での制限が少ない（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

一方、電子写真プロセスにおいて現像工程で感光体上に形成されたトナー像は転写工程で記録材に転写されるが、感光体上に残った画像部の転写残トナー及び非画像部のカブリトナーはクリーニング工程でクリーニングされ、廃トナー容器に蓄えられる。このクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファークラシクリーニング、ローラークリーニング等が用いられていた。装置面からみると、かかるクリーニング装置を具備するために装置が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。さらには、エコロジーの観点より、トナーの有効活用と言う意味で廃トナーの少ないシステムが望まれており、転写効率が高くカブリの少ないトナーが求められている。

【0008】

前述の転写効率は、トナーの円形度（あるいは球形度）が低いと、トナーが感光体ドラムと接触する面積が大きくなったり、トナー粒子表面の凹凸が大きくなりエッジ部へ電荷の集中が起こりその部分に対応して生じる鏡像力が増大したりすることによる感光体ドラムからの離型性低下により悪化することは広く知られている。すなわち、転写効率を向上させるためには、トナーの円形度を高くする必要がある。

【0009】

トナーの円形度を高くするには、トナーの製造方法によってその達成方法が異なる。市販されているトナーの製造方法は、粉碎法と重合法とに大別される。粉碎法は結着樹脂、着色剤等を溶融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置により粉碎し、分級機により分級して、所望の粒径を有するトナーを製造する。粉碎法によって得られるトナーは、その製造方法に起因してトナー表面は粉碎によって生じる破断面であるために凹凸が存在する。そのため、粉碎しただけでは円形度を十分に高くすることが出来ず、後処理工程として機械的衝撃や熱処理するなどの表面改質処理で球形化する必要が生じる。また、重合法には、結着樹脂成分となる乳化重合した樹脂粒子を含有する水系媒体中にて樹脂粒子と着色剤や離型剤等を所望の粒径に会合凝集させる会合凝集法と、結着樹脂成分となる重合性単量体中に着色剤、離型剤、重合開始剤などを分散溶解した重合性単量体組成物を水系媒体中にてせん断力により所望の粒径の液滴とした後に懸濁重合する懸濁重合法の2種の製法がある。会合凝集法により得られるトナーも、その製造方法に起因して表面に凹凸が存在するため、後処理工程として凝集後のトナーを加熱する、あるいは新たに重合性単量体組成物を添加してシード重合をするなどの後工程による表面改質処理を必要とする。懸濁重合法により得られるトナーは、液滴中で重合するためにその形状は他の製法に比べて真球状に近いものとなり凹凸も少ないため後処理工程を要することなく円形度の高いトナーを得ることが出来る（例えば、特許文献2参照）。即ち、高分子化合物タイプの荷電制御剤を使用して懸濁重合により製造することにより、均一帯電でき、かつ転写効率が高いトナーを得ることが可能となり、このような技術に関する提案も既になされている（例えば、特許文献3参照）。

【0010】

また、難水溶性無機塩を分散安定剤として使用することにより、懸濁重合法によりトナーを安定かつ効率的に製造することができる（例えば、特許文献4参照）。

【0011】

しかし、高分子化合物タイプの荷電制御剤を添加し難水溶性無機塩を用いて懸濁重合法によりトナーを製造すると、トナー中に難水溶性無機塩が残存し帯電性や現像性が損なわれる。この課題を解決するために、トナー中に残存する元素及びその含有量をコントロールする技術も提案されている（例えば、特許文献5参照）。

【0012】

前述のようにトナーの円形度を高くすることにより転写効率を向上させることが可能である。しかし、転写効率が100%でない限り転写工程後の感光体上に転写残トナーは残留するため、そのトナーを除去するためのクリーニング工程が必要となる。このクリーニング工程においては、トナーの円形度が高くなるとトナーの流動性が良くなることによりトナーがクリーニングブレードをすり抜けて掻き取りにくくなり、トナーの電荷が高いと像担持体との間に鏡像力が作用しクリーニング工程にて除去しにくくなる。

【0013】

一方、電荷が低いとトナーが現像部などにおいて飛散し、プリンターや複写機の内部を汚染してしまい、画質の低下、画像の汚れ、装置上の不具合を誘発する傾向にある。

【0014】

このような実状に対して、高分子化合物タイプの荷電制御剤を使用した円形度の高いトナーにおいて現像性、帯電性だけでなく、クリーニング性についても満足することは容易ではない。

【特許文献1】特開昭63-184762号公報

【特許文献2】特開2001-343788号公報

【特許文献3】特開2000-56518号公報

【特許文献4】特開2000-081727号公報

【特許文献5】特開2002-108019号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決したトナーを提供することにある。

【0016】

すなわち本発明の目的は、環境に左右されず安定した帯電特性を示し、品質の高い画像を与えることができ、飛散が少なく、クリーニング性も良好なトナーを提供することにある。

【0017】

本発明者らは、トナーが使用される様々な環境の影響を受けることなく良好な現像性、高転写性を示し、その上に飛散が少なく、かつクリーニング性も良好で、高画質を長期に亘り維持することが可能なトナーについて鋭意検討した結果、以下の特徴を有するトナーによりこれを解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤及び硫黄原子を有する樹脂を含有するトナー粒子と、該トナー粒子に混合されている無機微粉体を有するトナーであって、

i) 該トナー粒子が、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及びリンからなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、且つ、下記式を満足し、

$$4 \leq (\text{上記元素の含有量の合計 (T) : ppm}) / (\text{硫黄元素の含有量 (S) : ppm}) \leq 30$$

ii) 該トナーの重量平均粒径(D₄)が3 μm~10 μmであり、

iii) 該トナーの平均円形度が0.950~0.995である、

ことを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0019】

本発明によると、環境に左右されず安定した帯電特性を示し、品質の高い画像を得ることができ、飛散が少なく、クリーニング性も良好なトナーを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明のトナーは、硫黄原子を含有する樹脂を使用した円形度の高い一定の粒径範囲のトナーにおいて、トナー中に含有される硫黄元素量とマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及びリンからなるグループより選ばれる元素の総量との比率を一定範囲内に制御することにより、現像性、帯電性だけでなく、クリーニング性とトナーの機内飛散の両立を図ることができる。

【0021】

また、フルカラープリンターにおいても同様の効果を得ることが可能である。

【0022】

高分子化合物タイプの荷電制御剤を使用する場合には、錯体構造をとる化合物に比べると高抵抗であるために、チャージアップにより過帯電した粒子が生成し、その成分が感光体に強く付着することによるクリーニング不良などの不具合が生じていた。従来の技術においては、懸濁重合にて製造されるトナーに高分子化合物タイプの荷電制御剤を使用する場合に、残留する分散安定剤量を規定することにより高温高湿環境での画像特性の悪化を抑制できることについて述べられていたものの、低温低湿環境におけるクリーニング不良との関連性については考慮されていなかった。

【0023】

本発明者らは、高分子化合物タイプの荷電制御剤と低温低湿環境におけるクリーニング不良との関連性について検討すると共に、その際に両立する上で技術的なハードルの高いトナー飛散についても鋭意検討した結果、それらを両立し、かつ環境に左右されずに品質の高い画像を与えるトナーを見出した。

【0024】

以下、本発明について説明する。

【0025】

トナー粒子が球形に近くなるほどトナーのクリーニング性は悪化する傾向にあるが、低温低湿環境下ではその傾向が強くなる。そのメカニズムは、以下のとおりである。トナーは現像部において感光体上に移行するが、その中に帯電量が特に高い成分が存在するとそれらは鏡像力が強いいため感光体に強く付着する。低温低湿環境ではトナーがチャージアップしやすく、トナー中にて過帯電した成分の割合が高くなる傾向にある。このような理由により、強く付着したトナーは転写工程における電界によって転写材に移行することができずにそのまま感光体上に留まり、クリーニング工程においても感光体への付着力が強いためクリーニングブレードやクリーニングローラーによって掻き取ることが出来ずにクリーニング不良が発生する。

【0026】

このような現象に対して、トナーの帯電量を下げればクリーニング不良が抑制されるが、高温高湿環境下での現像性の悪化やトナーの飛散が起こる。

【0027】

そこで、発明者らはトナー中の過帯電成分に着目し、高分子化合物タイプの荷電制御剤を使用したトナーにおいて過帯電成分の帯電量を適正化する手法について見出した。具体的には、高分子化合物タイプの荷電制御剤中で帯電サイト量に若干の分布が存在するが、その中で帯電サイトを多く含有する荷電制御剤成分の存在によりトナー中の過帯電成分の生成が誘発されることから、その部分に一定の比率のマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及びリンからなるグループより選ばれる特定の元素を相互作用させ、トナー全体の帯電量を下げることなく、生成するトナー中の過帯電成分量を減少させ、クリーニング不良の抑制とトナー飛散の抑制を両立したものである。本発明では、荷電制御剤中の帯電サイト量が多い成分に対して、前述の特定の元素が相互作用しやすいことを利用している。一方で、高分子化合物タイプの荷電制御剤と相互作用させる特定の元素として、トナー製造時に使用する無機分散安定剤が利用できることも判明した。

【0028】

本発明者らは、本発明のトナーが前述のような効果を発現する理由として次のように考えている。

【0029】

高精細な画像を得るためには小粒径トナーが有利である。また、帯電性を均一にするためにはトナーの円形度が高い方が有利である。以上の2点により、高精細な画質が達成される。しかし、小粒径で円形度の高いトナーは、クリーニング不良に対して、不利な方向である。しかも、高分子化合物タイプの荷電制御剤を使用すると、それ自身の高抵抗に起因して、低温低湿環境において前述のようにトナー中の過帯電成分の存在に起因して、クリーニング不良の発生が顕著になる。

【0030】

本発明のトナーでは、帯電に対して影響の高い硫黄元素の量と、帯電を阻害する、即ちリークサイトとして機能しうるマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及びリンからなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素（以下、「グループ1元素」と略す）の量との関係を規定することにより、クリーニング不良抑制とトナー飛散抑制の両立を図っている。本発明では、トナー粒子中における硫黄元素の含有量を（S）、トナー粒子中におけるグループ1元素の含有量を（T）としたときに、 (T/S) の値が4以上30以下の範囲が必須である。これは、主としてリークサイトとして機能するグループ1元素と帯電サイトとして機能する硫黄元素の存在量のバランスが一定の粒径範囲、

および一定の平均円形度範囲にあるトナーのクリーニング不良抑制とトナー飛散抑制の両立に大きく関与しているためである。(T/S) が4より小さい場合にはリークサイトとして機能するグループ1元素量に対する硫黄元素量が少ないため、チャージアップの傾向が強くなり、トナー中にて過帯電した成分によりクリーニング不良が発生しやすくなると共に画質が低下する。一方、30を超えるとリークサイトとして機能する成分であるグループ1元素が多くなるため、トナーの帯電量が電子写真プロセスに必要とされる適正值に達しないので、トナー飛散や画質の低下が起こる。この(T/S)の値を制御するためには、トナー中に導入する硫黄元素量、グループ1元素量のコントロールにより達成することが可能である。

【0031】

また、本発明において好適な懸濁重合などの製造方法においては、高分子化合物タイプの荷電制御剤と懸濁安定化剤として使用されるグループ1元素を含有する化合物との相互作用により(T/S)が決まる。この系においては、硫黄元素量を一定にしても、硫黄元素の存在状態の分布により(T/S)の値が変化しうる。

【0032】

例えば、隣接する帯電サイト同士の距離が短く、近傍に存在する帯電サイトの濃度が高い荷電制御剤成分の比率が高い場合、その成分は隣接する帯電サイト同士の距離が短いことに起因して、グループ1元素と接触すると、強い相互作用により、それらのグループ1元素を包み込む傾向が有り、(T/S)値が大きくなる。この傾向が顕著になると、前述のグループ1元素が露出しなくなり、それら元素の帯電に関する特性の一つである電荷のリークが行われなくなり、リークサイトとしての機能が失われる。その結果、チャージアップを引き起こす傾向となる。さらに、荷電制御剤の帯電サイトの多くが前述の元素と相互作用するため、帯電制御に関与する帯電サイトが減少し、帯電量の制御機能が失われ、高湿環境下では帯電量低下によりトナー飛散を引き起こしたり、低湿環境下ではチャージアップを引き起こしクリーニング不良を誘発したりすることもある。

【0033】

さらに本発明では、高分子化合物タイプの荷電制御剤とグループ1元素との組み合わせが、相互作用の程度が適しており、本発明の効果を得る上で、最も優れている。その理由は定かではないが、グループ1元素のイオン半径や電気陰性度などによるものと発明者らは推測している。

【0034】

一方、隣接する帯電サイト同士の距離が適度な距離となり、グループ1元素との相互作用が小さくなり、それら元素が高分子化合物タイプの荷電制御剤に包み込まれることなく、帯電サイトが有効に機能し、かつそれらのグループ1元素の残留量も減少する。また、高分子化合物タイプの荷電制御剤中の帯電サイトのうち前述の元素と相互作用しやすい部位は帯電サイト濃度が高い傾向にあるため、帯電サイトの集中によるトナーの帯電量分布の広がりをも抑制するものと発明者らは考えている。

【0035】

しかし、完全に均一になってしまうとグループ1元素と硫黄元素との相互作用が小さくなりグループ1元素量が少なくなりT/Sも小さくなり、リークサイトが不足してチャージアップし、クリーニング不良の発生、画質の低下が顕著となる。本発明者らは、これらの現象を総合的に把握し、画質の低下を抑制する範囲を規定する上でT/Sを定義した。

しかも、懸濁重合トナーにおいては、極性が高い成分ほど粒子表面に存在する傾向があり、硫黄元素を有する樹脂がトナー表面に存在すると、前述の効果がより明確に発現される。

【0036】

また、Tの値は100以上2000以下の範囲であることが好ましい。Tの値が2000よりも大きな値であるとトナーの飛散が起こりやすい。一方、100未満であるとクリーニング不良が起こりやすくなる。この値は、100以上1500以下が好ましく、100以上1000以下がさらに好ましい。

【0037】

本発明において、T及びSの値の決定は、次のようにして行った。

【0038】

先ず、蛍光X線分析にて標準試料を用いて検量線を作成する。そして、作成した検量線を元にそれぞれの値を決定する。装置は蛍光X線分析装置SYSTEM3080（理学電気工業社製）を使用し、測定はJIS K 0119（1987）蛍光X線分析通則に従って行う。

【0039】

一般的には、トナーの微粉側の粒子がカブリトナーとなることが多いが、本発明のトナーにおいては微粉側の粒子の硫黄元素量が多くなることによりカブリが抑制され、クリーニング不良の発生を抑制できることが発明者らの検討において判明した。その理由は定かではないが、微粉側の粒子の帯電量によるものと考えている。本発明では、トナーを風力分級することにより得られる重量平均粒径（D4）よりも微粉側に含有される硫黄元素量（S-f）とトナー中に含有される硫黄元素量（S-m）との関係が $(S-f) \geq (S-m)$ を満足するとクリーニング不良の発生が抑制される。ここで、本発明において微粉側とは、以下の式を満たすように風力分級されたものと定義する。

$$\{(\text{トナーのD4}) \times 0.7\} \leq (\text{微粉側のD4範囲}) \leq \{(\text{トナーのD4}) \times 0.8\}$$

【0040】

本発明における硫黄原子を有する樹脂とは、後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算分子量において1000以上の範囲にピークトップを有し、かつ前記の範囲に溶出される成分中に硫黄元素が含有されているものを示す。硫黄元素の価数や結合状態は、後述するX線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する結合エネルギー166～172 eVにピークトップを有していることが好ましい。その中でも、4価または6価が好ましく、6価がより好ましい。また、結合状態は、スルホン、スルホン酸、スルホン酸塩、硫酸エステル、硫酸エステル塩などが好ましく、スルホン酸、スルホン酸塩、硫酸エステル、硫酸エステル塩がより好ましい。

【0041】

本発明のトナーは、硫黄原子に加えて、X線光電子分光分析により測定される結合エネルギーに関し、396～403 eVにピークトップを有する窒素原子をトナー表面に有していることが好ましい。更に、後述するX線光電子分光分析により測定される、トナー表面に存在する硫黄元素の含有量（原子個数%）（E）に対するトナー表面に存在する窒素元素の含有量（原子個数%）（F）が、 $1 \leq F/E \leq 8$ の関係を満足することが好ましい。本発明のトナーにおける窒素原子は、アミン、アミドなどとして含有されていることが好ましく、より好ましくは、アミドとして含有されている場合である。

【0042】

前述の関係を満足することにより、本発明のトナーは使用される様々な環境の影響を受けることなく良好な現像性、高転写性を示し、高画質を長期に亘り維持することが可能になる。

【0043】

本発明のトナーが良好な現像性を満足するためには、硫黄原子を有する樹脂の存在は必要不可欠であり、その効果を最大限に発現するためにはトナーの帯電に最も関与するトナー表面に存在することが有利である。また、発明者らの検討により、様々な使用環境においてトナーの現像性を維持するためには窒素原子の存在が重要であることが判明した。その理由として、窒素原子は帯電の立ち上がり時には非共有電子対の働きにより帯電を促進する効果を発現し、その一方で、高帯電量になりすぎる、即ちチャージアップする場合には硫黄原子との相互作用により帯電を抑制する効果を発現しているものと発明者らは考えている。このときに、F/Eが1未満であると、帯電の立ち上がりを促進する効果が得られにくくなり、高温環境や低温環境での帯電量が低くなる傾向が強くなる。一方、F/Eが8を超えると窒素原子による帯電を抑制する効果が強くなりすぎて、帯電量が不足する

傾向が強くなる。

【0044】

このF/Eを制御する方法として、(E)の値を制御する上では、使用する硫黄原子を有する樹脂中の硫黄原子量や結合状態を変化させたり、硫黄原子を有する樹脂量を調節したりすることが挙げられる。それ以外の方法では、硫黄原子を有する樹脂の極性をその他の材料よりも適度に高くすることによっても達成することができる。一方、(F)の値を制御する上では、窒素原子を含有する物質中の窒素原子を含む官能基の種類や窒素原子量、あるいは物質質量によって制御することが可能である。それ以外の方法では、含窒素化合物の極性をその他の材料よりも適度に高くすることによっても達成することができる。

【0045】

また、このF/Eの値は、同一の化合物、重合体等に含有されている硫黄原子および窒素原子であっても、それぞれ、別々に含有されている化合物、重合体等を混合して望ましいF/Eを達成しても何ら差し支えはない。

【0046】

本発明において $2 \leq F/E \leq 6$ の範囲となれば、前述の効果がより良好なものとなるため好ましい。

【0047】

本発明のトナーにおいては、後述のX線光電子分光分析によりトナー粒子表面に存在する硫黄原子量の好適な範囲を規定することが可能である。具体的には、X線光電子分光分析により測定される、トナー表面に存在する炭素元素の含有量(原子個数%) (A)に対するトナー表面に存在する硫黄元素の含有量(原子個数%) (E)の比(E/A)が0.0003~0.0050の範囲が好ましく、用いられる酸化鉄の平均粒径や、結着樹脂中に含まれる硫黄原子量、用いられる硫黄原子を有する重合体量により好適な範囲に制御することが可能である。0.0003未満では十分な帯電量を得られない傾向が強まり、0.0050を超えると帯電量の湿度依存性が得られにくくなる。

【0048】

さらに、トナー粒子表面に存在する窒素原子量の好適な範囲を規定することが可能である。具体的には、X線光電子分光分析により測定される、トナー表面に存在する炭素元素の含有量(原子個数%) (A)に対するトナー表面に存在する窒素元素の含有量(原子個数%) (F)の比(F/A)が0.0005~0.0100の範囲が好ましい。0.0005未満では十分な帯電量を得られない傾向が強まり、0.0100を超えると帯電量の湿度依存性が得られにくくなる。

【0049】

上記のの比(F/E)、比(E/A)及び比(F/A)は、以下のように、ESCA(X線光電子分光分析)により表面組成分析を行うことにより測定できる。

【0050】

本発明では、ESCAの装置および測定条件は、下記の通りである。

使用装置: PHI社製 1600S型 X線光電子分光装置

測定条件: X線源 MgK α (400W)

分光領域 800 μ m ϕ

表面原子濃度の算出に際して、硫黄原子に関しては、結合エネルギー166~172eV、窒素原子に関しては、結合エネルギー396~402eV、炭素原子に関しては、結合エネルギー280~290eVに存在するピークトップの強度を用いた。

【0051】

本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度を算出した。

【0052】

本測定はトナーを超音波洗浄し、トナー粒子表面に付着している外添剤を除去した後、ろ過などの手段によりトナーを分離し、乾燥し測定することが好ましい。

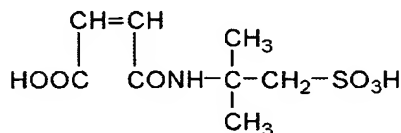
【0053】

本発明に用いられる硫黄原子を有する樹脂を製造するための含硫黄単量体としては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸等或いは、下記構造を有するマレイン酸アミド誘導体、マレイミド誘導体、スチレン誘導体がある。

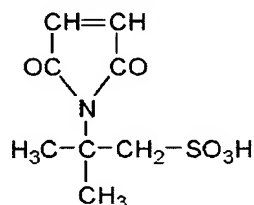
【0054】

【化1】

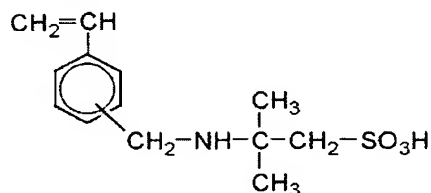
マレイン酸アミド誘導体



マレイミド誘導体



スチレン誘導体



(結合部位は、オルト位或いはパラ位である。)

【0055】

本発明に用いられる硫黄原子を有する樹脂は、上記単量体の単重合体であっても構わないが、上記単量体と他の単量体との共重合体であっても構わない。上記単量体と共重合体をなす単量体としては、ビニル系重合性単量体があり、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。

【0056】

本発明のトナーの所望の円形度及び平均粒径を得る上では、上記単量体のうちスルホン酸基を有する単量体が好ましく、スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドがより好ましい。

【0057】

本発明に用いられる硫黄原子を有する樹脂に含まれる含硫黄単量体の量は、0.01～20質量%の範囲が、望ましい帯電量と平均円形度を達成する上で好ましい。同様の理由により、0.05～10質量%の範囲がより好ましく、0.1～5質量%の範囲がさらに好ましい。

【0058】

上記単官能性重合性単量体としては、スチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - t - e - r - t -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチ

レン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0059】

上記多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス（4-（アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス（4-（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2'-ビス（4-メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0060】

硫黄原子を有する樹脂を製造するには、上述の如き単量体を用いることができるが、スチレン誘導体を単量体として用いることがより好ましい。

【0061】

硫黄原子を有する樹脂の製造方法は、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、イオン重合等があるが、操作性などの面から溶液重合が好ましい。

【0062】

硫黄原子を有する樹脂のうちスルホン酸基を有する重合体としては、



（X：前記重合性単量体に由来する重合体部位を表し、Y⁺：カウンターイオンを表し、kはカウンターイオンの価数であり、m及びnは整数であり、n=k×mである。）の如き構造を有する。カウンターイオンとしては、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオンなどが好ましい。

【0063】

硫黄原子を有する樹脂において、スルホン酸基を有する重合体の酸価（mg KOH/g）は3乃至80が好ましい。より好ましくは5乃至40が良い。さらに好ましくは10乃

至30が良い。

【0064】

酸価が3未満の場合には、本発明で言及するような十分な荷電制御作用が得られず、かつ環境特性が悪い。酸価が80を超える場合には、このような重合体を含有する組成物を用いて、懸濁重合で粒子を造る場合、トナー粒子がいびつな形状を有する様になり、円形度が小さくなってしまい、含有する離型剤がトナー表面に現れ、現像性の低下をひきおこす。

【0065】

該硫黄原子を有する樹脂は結着樹脂100質量部当り0.05乃至20質量部含有されていることが良い。好ましくは0.1乃至10質量部が良い。

【0066】

上記硫黄原子を有する樹脂の含有量が0.05質量部未満の場合には、本発明で言及するような十分な荷電制御作用が得られにくく、20質量部を超えると、平均円形度が低下し、現像性や転写性の低下を引き起こす。

【0067】

トナー中の硫黄原子を有する樹脂の含有量は、キャピラリー電気泳動法などを用いて測定することができる。

【0068】

硫黄原子を有する樹脂の分子量は重量平均分子量(Mw)が2000乃至100000が好ましい。重量平均分子量(Mw)が2000未満の場合には、トナーの流動性が悪くなり、転写性が悪化する。100000を超える場合には、単量体への溶解に時間がかかることに加え、顔料の分散性も悪くなり、トナーの着色力が低下してしまう。

【0069】

硫黄原子を有する樹脂のガラス転移点(T_g)は50℃乃至100℃が好ましい。ガラス転移点が50℃未満の場合には、トナーの流動性、保存性に劣り、さらに転写性も劣るようになる。ガラス転移点が100℃を超える場合には、トナー印字率の多い画像の時の定着性に劣る。

【0070】

硫黄原子を有する樹脂の揮発分は0.01%乃至2.0%が好ましい。揮発分を0.01%未満とするためには、揮発分除去工程が複雑になり、揮発分が2.0%を超える場合には、高温高湿下での帯電、特に放置後の帯電に関して劣る様になる。該硫黄原子を有する樹脂の揮発分は、樹脂を高温(135℃)で1時間加熱したときに減少する重量の割合である。

【0071】

なお、硫黄原子を有する樹脂の分子量やガラス転移点の測定に際して、該樹脂の抽出を行う場合には、特に抽出の方法は制限されるものではなく、任意の方法で行える。

【0072】

以下、本発明のトナーの特徴である、平均円形度について説明する。

【0073】

本発明のトナーは、平均円形度が、0.950～0.995であることが好ましい。平均円形度が0.950以上のトナー(トナー粒子群で構成される粉体)から構成されるトナーは転写性に非常に優れている。これはトナー粒子と感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナー粒子の感光体への付着力が低下するためと考えられる。従って、このようなトナーを用いれば転写効率が高く、トナー消費量の低減に寄与する。

【0074】

さらに、平均円形度が0.950以上のトナー粒子は表面のエッジ部が少ないため、一つの粒子内での電荷の局在化が起こりにくいため、帯電量分布も狭くなる傾向にあり、潜像に対して忠実に現像される。また、0.960以上がより好ましい。しかし、平均円形度が高い場合でも主として存在する粒子の円形度が低いと効果が不十分な場合もあるため

、特に、後に説明するモード円形度が0.99以上であると、円形度が0.99以上の粒子が主として存在することから、上記の効果が顕著に表れるので好ましい。

【0075】

一方、平均円形度が0.995を超えるトナーから構成されるトナーは、円形度が非常に高いために、本発明の効果であるクリーニング不良を抑制する効果が得られにくい。

【0076】

本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を用いて測定を行い、 $3\mu\text{m}$ 以上の円相当径の粒子群について測定された各粒子の円形度(a_i)を下式(1)によりそれぞれ求め、さらに下式(2)で示すように測定された全粒子の円形度の総和を、全粒子数(m)で除した値を平均円形度(a)と定義する。

【0077】

【数1】

$$\text{円形度}(a_i) = \frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲長}} \quad (1)$$

【0078】

【数2】

$$\text{平均円形度}(a) = \sum_{i=1}^m a_i / m \quad (2)$$

【0079】

また、モード円形度とは、円形度を0.40から1.00まで0.01毎に61分割し、測定した各粒子の円形度をそれぞれ各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となるピークの円形度である。

【0080】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度およびモード円形度の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.400～1.000を61分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度及びモード円形度の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出式で算出される平均円形度及びモード円形度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的に無視出来る程度のものであり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこのような算出式を用いても良い。

【0081】

測定手段としては以下の通りである。界面活性剤を約0.1mg溶解している水10mlに現像剤5mgを分散させて分散液を調製し、超音波(20kHz、50W)を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5000～2万個/ μl として前記装置により測定を行い、 $3\mu\text{m}$ 以上の円相当径の粒子群の平均円形度及びモード円形度を求める。

【0082】

本発明における平均円形度とは、現像剤の凹凸の度合いの指標であり、現像剤が完全な球形の場合1.000を示し、表面形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

【0083】

なお、本測定において $3\mu\text{m}$ 以上の円相当径の粒子群についてのみ円形度を測定する理由は、 $3\mu\text{m}$ 未満の円相当径の粒子群にはトナー粒子とは独立して存在する外部添加剤の粒子群も多数含まれるため、その影響によりトナー粒子群についての円形度が正確に見積もれないからである。

【0084】

次に、トナーの粒径について説明する。

【0085】

本発明のトナーは、更に高画質化のため、より微小な潜像ドットを忠実に現像するためには、本発明のトナーの重量平均粒径（D4）は $3\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ であることが必要である。このトナーの重量平均粒径（D4）は、 $4\mu\text{m}$ ～ $8\mu\text{m}$ であることが好ましい。重量平均粒径（D4）が $3\mu\text{m}$ 未満のトナーにおいては、転写効率の低下から感光体上の転写残トナーが多くなり、接触帯電工程での感光体の削れやトナー融着の抑制が難しくなる。さらに、トナー全体の表面積が増えることに加え、粉体としての流動性及び攪拌性が低下し、個々のトナー粒子を均一に帯電させることが困難となることからカブリや転写性が悪化傾向となり、削れや融着以外にも画像の不均一ムラの原因となりやすいため、本発明で使用するトナーには好ましくない。また、トナーの重量平均粒径（D4）が $10\mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像に飛び散りが生じやすく、高解像度が得られにくい。さらに装置が高解像度になっていくと $8\mu\text{m}$ 以上のトナーは1ドットの再現が悪化する傾向にある。

【0086】

本発明のトナーの重量平均粒径及び数平均粒径はコールターカウンターT A - I I型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）等種々の方法で測定可能である。具体的には、下記のように測定できる。コールターマルチサイザー（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びP C 9 8 0 1パーソナルコンピュータ（N E C 製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% N a C l 水溶液を調製する。たとえば、I S O T O N R - I I（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定手順は以下の通りである。前記電解水溶液を $100\sim 150\text{ml}$ 加え、更に測定試料を $2\sim 20\text{mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い前記コールターマルチサイザーにより $100\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、 $2\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。それから、本発明に係わる所の体積分布から求めた重量平均粒径（D4）及び個数分布から求めた個数基準の平均粒径、すなわち個数平均粒径（D1）を求める。

【0087】

本発明のトナー粒子は重合法によって得られる粒子であるのが好ましい。本発明に係わるトナーは、粉碎法によって製造することも可能であるが、この粉碎法で得られるトナー粒子は一般に不定形のものであり、本発明に係わるトナーの必須要件である平均円形度が $0.950\sim 0.995$ 、（好ましくはモード円形度が 0.99 以上）という物性を得るためには機械的・熱的あるいは何らかの特殊な処理を行うことが必要となる。

【0088】

そこで、上述の諸問題を解決するため、本発明においては、トナー粒子を重合法により製造することが好ましい。トナーの重合法としては、直接重合法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化会合重合法、シード重合法等が挙げられるが、これらの中では、粒径と粒子形状のバランスのとりやすさという点で、特に懸濁重合法により製造することが好ましい。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナーを得るものである。この懸濁重合法で得られるトナー（以後重合トナー）は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、平均円形度が $0.950\sim 0.995$ 以上、特にモード円形度が 0.99 以上という物性要件を満たすトナーが得られやすく、さらにこういったトナーは帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。さらに、懸濁重合して得られた微粒子に再度、重合性単量体と重合開始剤を添加して表面層を設けるコア・シェル構造も必要に応じて設計することが可能である。

【0089】

本発明のトナーは、結着樹脂100質量部に対して $0.5\sim 50$ 重量部の離型剤を含有

することも好ましい。結着樹脂としては、後述するように例えば、各種のワックス等が例示できる。

【0090】

転写材上に転写されたトナー像はその後、熱・圧力等のエネルギーにより転写材上に定着され、半永久的画像が得られる。この際、熱ロール式定着やフィルム式定着が一般に良く用いられる。

【0091】

前述のように、重量平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を用いれば非常に高精細な画像を得ることができるが、粒径の細かいトナー粒子は紙等の転写材を使用した場合に紙の繊維の隙間に入り込み、熱定着用ローラーからの熱の受け取りが不十分となり、低温オフセットが発生しやすい。しかしながら、本発明に係わるトナーにおいて、適正量の離型剤を含有させることにより、高解像性と耐オフセット性を両立させることが可能となる。

【0092】

本発明に係わるトナーに使用可能な離型剤としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などである。これらの誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス等が挙げられる。これらのワックスの中では、示差熱分析における吸熱ピークが $40^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ であるものが好ましく、更には $45^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ であるものが好ましい。

【0093】

離型剤の含有量が結着樹脂100質量部に対して0.5質量部未満では低温オフセット抑制効果に乏しく、50質量部を超えてしまうと長期間の保存性が悪化すると共に、他のトナー材料の分散性が悪くなり、トナーの流動性の悪化や画像特性の低下につながる。

【0094】

ワックス成分の最大吸熱ピーク温度の測定は、「ASTM D 3418-8」に準じて行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定を行う。

【0095】

また、硫黄原子を有する樹脂のガラス転移温度(T_g)は、2度目の昇温時のDSCカーブより、吸熱ピーク前の基線と吸熱ピーク後の基線の中線と、DSCカーブとの交点をもって T_g とした。

【0096】

本発明のトナーは着色力を付与するために着色剤を必須成分として含有する。着色剤として本発明に好ましく使用される有機顔料または染料には以下のものが挙げられる。

【0097】

シアン系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1, C. I. ピグメントブルー7, C. I. ピグメントブルー15, C. I. ピグメントブルー15:1, C. I. ピグメントブルー15:2, C. I. ピグメントブルー15:3, C. I. ピグメントブルー15:4, C. I. ピグメントブルー60, C. I. ピグメントブルー62, C. I. ピグメントブルー66等が挙げられる。

【0098】

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド2, C. I. ピグメントレッド3, C. I. ピグメントレッド5, C. I. ピグメントレッド6, C. I. ピグメントレッド7, C. I. ピグメントバイオレット19, C. I. ピグメントレッド23, C. I. ピグメントレッド48:2, C. I. ピグメントレッド48:3, C. I. ピグメントレッド48:4, C. I. ピグメントレッド57:1, C. I. ピグメントレッド81:1, C. I. ピグメントレッド122, C. I. ピグメントレッド144, C. I. ピグメントレッド146, C. I. ピグメントレッド150, C. I. ピグメントレッド166, C. I. ピグメントレッド169, C. I. ピグメントレッド177, C. I. ピグメントレッド184, C. I. ピグメントレッド185, C. I. ピグメントレッド202, C. I. ピグメントレッド206, C. I. ピグメントレッド220, C. I. ピグメントレッド221, C. I. ピグメントレッド254等が挙げられる。

【0099】

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12, C. I. ピグメントイエロー13, C. I. ピグメントイエロー14, C. I. ピグメントイエロー15, C. I. ピグメントイエロー17, C. I. ピグメントイエロー62, C. I. ピグメントイエロー74, C. I. ピグメントイエロー83, C. I. ピグメントイエロー93, C. I. ピグメントイエロー94, C. I. ピグメントイエロー95, C. I. ピグメントイエロー97, C. I. ピグメントイエロー109, C. I. ピグメントイエロー110, C. I. ピグメントイエロー111, C. I. ピグメントイエロー120, C. I. ピグメントイエロー127, C. I. ピグメントイエロー128, C. I. ピグメントイエロー129, C. I. ピグメントイエロー147, C. I. ピグメントイエロー151, C. I. ピグメントイエロー154, C. I. ピグメントイエロー168, C. I. ピグメントイエロー174, C. I. ピグメントイエロー175, C. I. ピグメントイエロー176, C. I. ピグメントイエロー180, C. I. ピグメントイエロー181, C. I. ピグメントイエロー191, C. I. ピグメントイエロー194等が挙げられる。

【0100】

これらの着色剤は、単独又は混合しさらには固溶体の状態で用いることができる。本発明のトナーに用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、トナーへの分散性の点から選択される。

【0101】

該着色剤の添加量は、好ましくは結着樹脂100質量部に対し1～20質量部である。

【0102】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、上記イエロー系／マゼンタ系／シアニン系着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0103】

黒色着色剤として磁性体を用いる場合には、他の着色剤と異なり、結着樹脂100質量部に対し30～200質量部添加して用いられる。

【0104】

磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、ケイ素などの元素を含む金属酸化物などがある。中でも四三酸化鉄、 γ -酸化鉄等、酸化鉄を主成分とするものが好ましい。また、トナー帯電性コントロールの観点からケイ素元素またはアルミニウム元素等、他の金属元素を含有していてもよい。これら磁性粒子は、窒素吸着法によるBET比表面積が $2\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に $3\sim 28\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、更にモース硬度が5～7の磁性粉が好ましい。

【0105】

磁性体の形状としては、8面体、6面体、球体、針状、鱗片状などがあるが、8面体、6面体、球体、不定型等の異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。磁性体の平均粒径としては0.05～1.0 μm が好ましく、さらに好ましくは0.1～0.6 μm 、さらには0.1～0.3 μm が好ましい。

【0106】

本発明においては重合法を用いてトナーを得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を着色剤に施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。

【0107】

また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサン等で処理を行っても良い。

【0108】

次に本発明のトナーの懸濁重合法による製造方法を説明する。

【0109】

本発明のトナーを懸濁重合法で製造する場合、使用される重合性単量体系を構成する重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

【0110】

重合性単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類；その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【0111】

これらの単量体は単独、または混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいはほかの単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0112】

本発明に係わる重合トナーの製造においては、単量体系に樹脂を添加して重合しても良い。

【0113】

例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、グリシジル基、ニトリル基等、親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体等、共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミド等の重縮合体、ポリエーテル、ポリイミン等重付加重重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好なトナーを得ることができる。

【0114】

また、材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良等を目的として上記以外の樹脂を単量体系中に添加しても良く、用いられる樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。

【0115】

これら樹脂の添加量としては、単量体100質量部に対し1～20質量部が好ましい。1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部を超えると重合トナーの種々の物性設計が難しくなる。

【0116】

さらに、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることができる。

【0117】

本発明に係わる重合トナーの製造において使用される重合開始剤としては、重合反応時に半減期0.5～30時間であるものを、重合性単量体100質量部に対し0.5～20質量部の添加量で重合反応を行うと、分子量1万～10万の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。重合開始剤例としては、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0118】

本発明に係わる重合トナーを製造する際は、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、0.001～15質量%である。

【0119】

本発明に係わる重合トナーを製造する際は、分子量調整剤を使用することができる。分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類； α -メチルスチレンダイマーなどを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100質量部に対して、通常、0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部の割合で用いられる。

【0120】

本発明に係わる重合トナーの製造方法では、一般に上述のトナー組成物、すなわち重合性単量体中に、スルホン酸基を有する重合体、磁性粉体、離型剤、可塑剤、荷電制御剤、架橋剤、場合によって着色剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、高分子重合体、分散剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機によって均一に溶解または分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時に同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

【0121】

造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

【0122】

本発明に係わる重合トナーを製造する場合には、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機あるいは無機分散剤が使用でき、中でも無機分散剤が有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

【0123】

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2～20質量部を単独で使用しても良く、粒度分布を調整する目的で0.001～0.1質量部の界面活性剤を併用しても良い。界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

【0124】

これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させることができる。例えば、リン酸カルシウムの場合、高速攪拌下、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性のリン酸カルシウムを生成させることができ、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合による超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。重合反応終期に残存重合性単量体を除去する時には障害となることから、水系媒体を交換するか、イオン交換樹脂で脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に除去することができる。

【0125】

前記重合工程においては、重合温度は40℃以上、一般には50～90℃の温度に設定して重合を行う。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤やワックスの類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90～150℃にまで上げることは可能である。重合トナー粒子は重合終了後、公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥を行い、無機微粉体を混合し表面に付着させることで、トナーを得ることができる。また、製造工程に分

級工程を入れ、粗粉や微粉をカットすることも、好ましい形態の一つである。

【0126】

本発明のトナーを粉砕法により製造する場合は、公知の方法が用いられるが、例えば、結着樹脂、硫黄原子を有する重合体、磁性粉体、離型剤、荷電制御剤、場合によって着色剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に磁性粉体等の他のトナー材料を分散又は溶解せしめ、冷却固化、粉砕後、分級、必要に応じて表面処理を行ってトナー粒子を得、必要に応じて微粉体等を添加混合することによって本発明のトナーを得ることができる。分級及び表面処理の順序はどちらが先でもよい。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。粉砕工程は、機械衝撃式、ジェット式等の公知の粉砕装置を用いた方法により行うことができる。本発明に係わる特定の円形度を有するトナーを得るためには、さらに熱をかけて粉砕したり、あるいは補助的に機械的衝撃を加える処理をすることが好ましい。また、微粉砕（必要に応じて分級）されたトナー粒子を熱水中に分散させる湯浴法や熱気流中を通過させる方法などを用いても良い。

【0127】

機械的衝撃力を加える手段としては、例えば川崎重工社製のクリプトロンシステムやターボ工業社製のターボミル等の機械衝撃式粉砕機を用いる方法、また、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置のように、高速回転する羽根によりトナーをケーシングの内側に遠心力により押しつけ、圧縮力・摩擦力等の力によりトナーに機械的衝撃力を加える方法が挙げられる。

【0128】

機械的衝撃法を用いる場合においては、処理温度をトナーのガラス転移点 T_g 付近の温度 ($T_g \pm 10^\circ\text{C}$) を加える熱機械的衝撃が、凝集防止や生産性の観点から好ましい。さらに好ましくは、トナーのガラス転移点 $T_g \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行うことが、転写効率を向上させるのに特に有効である。

【0129】

さらにまた、本発明のトナーは、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空气中に霧化し球状トナーを得る方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法等を用いトナーを製造する方法でも製造が可能である。

【0130】

本発明のトナーを粉砕法により製造する場合の結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、パラフィンワックス、カルナバワックスなどが単独或いは混合して使用できる。特に、スチレン系共重合体及びポリエステ

ル樹脂が現像特性や定着性等の点で好ましい。

【0131】

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子と混合して用いることも可能である。この手法によっても、現像システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールが可能となる。

【0132】

本発明のトナーは、流動化剤として平均一次粒子径4～80 nmの無機微粉末が、トナー全体に対し0.1～4質量%添加されていることも非常に好ましい使用形態である。無機微粉末は、トナーの流動性改良及びトナー母粒子の帯電均一化のために添加されるが、無機微粉末を疎水化处理するなどの処理によってトナーの帯電量の調整、環境安定性の向上等の機能を付与することも好ましい。

【0133】

無機微粉末の平均一次粒子径が80 nmよりも大きい場合、良好なトナーの流動性が得られず、トナー粒子への帯電付与が不均一になり易く、低湿下での摩擦帯電性の不均一化につながるため、カブリの増大、画像濃度の低下あるいは耐久性の低下等の問題を避けられない。無機微粉末の平均一次粒径が4 nmよりも小さい場合には、無機微粒子どうしの凝集性が強まり、一次粒子ではなく解砕処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動し易く、この凝集体の現像、像担持体或いはトナー担持体等を傷つけること、などによる画像欠陥を生じ易くなる。トナー粒子の帯電分布をより均一とするためには、無機微粉末の平均一次粒径は6～35 nmであることがより良い。

【0134】

無機微粉末の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真で、更に走査型電子顕微鏡に付属させたXMA等の元素分析手段によって無機微粉末の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉末の一次粒子を100個以上測定し、個数平均径を求めることで測定できる。

【0135】

また、無機微粉末の含有量は、蛍光X線分析を用い、標準試料から作成した検量線を用いて定量できる。

【0136】

本発明のトナーに添加する無機微粉末としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ、またはそれらの複酸化物などの微粉末が使用できる。

【0137】

例えば、シリカとしてはケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0138】

こういった平均一次粒径が4～80 nmの無機微粉末の添加量は、トナー母粒子100質量部に対して0.1～4.0質量部であることが好ましく、添加量が0.1質量部未満ではその効果が十分ではなく、4.0質量部を超えると定着性が悪くなる。

【0139】

無機微粉末は、疎水化处理されたものであることが高湿環境下での特性を向上させる点から好ましい。トナーに添加された無機微粉末が吸湿すると、トナーとしての帯電量が著しく低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【0140】

疎水化处理の処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコ

ーンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で或いは併用して処理しても良い。

【0141】

その中でも、シリコンオイルにより処理した無機微粉末が好ましく、より好ましくは、無機微粉末を疎水化処理すると同時或いは処理した後に、シリコンオイルにより処理したものが高湿環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上でよい。

【0142】

無機微粉末の処理条件としては、例えば第一段反応としてシリル化反応を行い表面の活性水素基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成することができる。シリル化剤の使用量としては、無機微粉末100質量部に対し5～50質量部が好ましい。5質量部未満では無機微粒子表面の活性水素基を消失させるのに十分でなく、50質量部を超えると余分なシリル化剤どうしの反応で生成するシロキサン化合物が糊の役割となって無機微粒子どうしの凝集が起こり、画像欠陥を生じ易くなる。

【0143】

上記シリコンオイルは、25℃における粘度が $10 \sim 200,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものが、さらには $3,000 \sim 80,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものが好ましい。 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満では、無機微粉末に安定性が無く、熱および機械的な応力により、画質が劣化する傾向がある。 $200,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超える場合は、均一な処理が困難になる傾向がある。

【0144】

シリコンオイルによる処理方法としては、例えばシラン化合物で処理された無機微粉末とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉末にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、無機微粉末を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉末の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

【0145】

シリコンオイルの処理量は無機微粉末100質量部に対し1～23質量部、好ましくは5～20質量部が良い。シリコンオイルの量が少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとやはり無機微粒子の凝集が起こりやすい。

【0146】

本発明のトナーには、クリーニング性向上等の目的で、一次粒径 30 nm を超える（好ましくは比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満）、より好ましくは一次粒径 50 nm 以上（好ましくは比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満）の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態のひとつである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0147】

本発明に用いられる現像剤には、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；あるいは酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；あるいは例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤；ケーキング防止剤；また、逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【0148】

本発明において、無機微粉体としてシリカを用いる場合、シリカの遊離率は0.05%から10.0%であることが好ましく、より好ましくは0.1%から5.0%である。シ

リカの遊離率は後述のパーティクルアナライザーにより測定することができ、次式によりシリカの遊離率を求められる。

【0149】

【数3】

シリカの遊離率 (%) =

$$100 \times \frac{\text{ケイ素原子のみの発行回数}}{(\text{炭素原子と同時に発光したケイ素原子の発光回数} + \text{ケイ素原子のみの発光回数})}$$

【0150】

具体的な測定方法としては、チャンネル1で炭素原子、チャンネル2でケイ素原子（測定波長288.160nm、Kファクターは推奨値を使用）を測定すれば良い。

【0151】

本発明者らが検討を行ったところ、シリカの遊離率が0.05%より少ないと多数枚画出し試験の後半、特に高温高湿下でカブリの増大、がさつきが生じやすい。一般に、高温環境下では規制部材等のストレスにより外添材の埋め込みが起こりやすく、多数枚印刷後ではトナーの流動性は初期に比べ劣るものとなってしまう、上記の問題が生じてしまうと考えられる。しかしながら、シリカの遊離率が0.05%以上であるとなればこのような問題は生じにくい。これは、ある程度シリカが遊離した状態で存在すると、トナーの流動性が良好となる為に、耐久による埋め込みが生じにくくなると共に、ストレスによりトナー粒子に付着しているシリカの埋め込みが生じていても、遊離のシリカがトナー粒子表面に付着する事によりトナーの流動性の低下が少なくなる為であると考えている。

【0152】

一方、シリカの遊離率が10.0%より多いと遊離のシリカが帯電規制部材を汚染し、カブリの増大を生じ好ましくない。また、このような状態ではトナーの帯電均一性も損なわれ、クリーニング不良が発生しやすくなる。このため、シリカの遊離率は0.05%から10.0%であることが重要である。シリカの遊離率は、例えばトナーをプラズマへ導入し、このときの発光スペクトルから測定することができる。この場合、シリカの遊離率とは、結着樹脂の構成元素である炭素原子の発光と、ケイ素原子の発光の同時性から上記式により定義される値である。

【0153】

ここで、「発光の同時性」とは、炭素原子の発光から2.6msec以内に発光したケイ素原子の発光を同時発光とし、それ以降のケイ素原子の発光はケイ素原子のみの発光とする。

【0154】

本発明では、炭素原子とケイ素原子が同時発光するという事は、トナー粒子がシリカ粉体含有している事を意味し、ケイ素原子のみの発光は、シリカ粉体がトナー粒子から遊離している事を意味すると言い換えることも可能である。

【0155】

上記のケイ素原子の遊離率は、Japan Hardcopy97論文集の65-68ページに記載の原理に基づいて測定することができ、このような測定を行う場合には、例えばパーティクルアナライザー（PT1000：横河電機（株）製）が好ましくは用いられる。具体的には、該装置はトナー等の微粒子を一個ずつプラズマへ導入し、微粒子の発光スペクトルから発光物の元素、粒子数、粒子の粒径を知る事が出来る。

【0156】

上記測定装置を用いる具体的な測定方法は以下の通りである。0.1%酸素含有のヘリウムガスを用い、23℃で湿度60%の環境にて測定を行い、トナーサンプルは同環境下にて1晩放置し、調湿したものを測定に用いる。また、チャンネル1で炭素原子（測定波長247.860nm、Kファクターは推奨値を使用）、チャンネル2でケイ素原子（測定波長288.160nm、Kファクターは推奨値を使用）を測定し、一回のスキャンで炭素原子の発光数が1000～1400個となるようにサンプリングを行い、炭素原子の

発光数が総数で10000以上となるまでスキャンを繰り返し、発光数を積算する。この時、炭素元素の発光個数を縦軸に、炭素元素の三乗根電圧を横軸にとった分布において、該分布が極大を一つ有し、更に、谷が存在しない分布となるようにサンプリングし、測定を行う。そして、このデータを元に、全元素のノイズカットレベルを1.50Vとし、上記計算式を用い、ケイ素原子、即ちシリカの遊離率を算出する。

【0157】

本発明では、シリカの遊離率は外添剤の種類や量によって変化させることが可能であり、また外添時の攪拌条件を変える等により外添剤のトナー粒子に対する付着強度を変化させることによって調整することができる。即ち、トナー粒子に対する外添剤の付着強度を高くしたり、外添剤の量を減らしたりすれば、遊離率が低下する。

【0158】

次に、本発明に用いる画像形成方法および装置ユニットに関して図面を用いて説明する。

【0159】

本発明の画像形成方法における現像工程の条件としては、トナー担持体と静電潜像担持体である感光体表面とが接触していることが好ましい。

【0160】

トナー担持体としては弾性ローラーを用い、弾性ローラー表面等にトナーをコーティングしこれを感光体表面と接触させる方法を用いることができる。この場合、トナーを介して感光体と感光体表面に対向する弾性ローラー間に働く電界によって現像が行われる。従って弾性ローラー表面あるいは、表面近傍が電位をもち、感光体表面とトナー担持表面の狭い間隙で電界を有する必要がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、または導電性ローラーの表面層に薄層の絶縁層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面に対向する側を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブあるいは、絶縁性スリーブで感光体に対向しない側に導電層を設けた構成も可能である。また、トナー担持体として剛体ローラーを用い、感光体をベルトのごときフレキシブルな物とした構成も可能である。トナー担持体としての現像ローラーの抵抗としては $10^2 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲が好ましい。

【0161】

トナー担持体の表面形状としては、その表面粗度 R_a (μm) を0.2～3.0となるように設定すると、高画質及び高耐久性を両立できる。該表面粗度 R_a はトナー搬送能力及びトナー帯電能力と相関する。該トナー担持体の表面粗度 R_a が3.0を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となるばかりか、トナーの帯電性が改善されないで画質の向上は望めない。3.0以下にすることでトナー担持体表面のトナーの搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が多くなるため、該トナーの帯電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。一方、表面粗度 R_a が0.2よりも小さくなると、トナーコート量の制御が難しくなる。

【0162】

本発明において、トナー担持体の表面粗度 R_a は、JIS表面粗さ「JIS B 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコダSE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さ a として2.5mmの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線を $y=f(x)$ で表したとき、次式によって求められる値をマイクロメートル (μm) で表したものを言う。

【0163】

【数4】

$$R_a = \int_0^a |f(x)| dx \times 1/a$$

【0164】

本発明の画像形成方法においては、トナー担持体は感光体の周速同方向に回転していてもよいし、逆方向に回転していてもよい。その回転が同方向である場合、トナー担持体の周速を感光体の周速に対し1.05～3.0倍となるように設定することが好ましい。

【0165】

トナー担持体の周速が、感光体の周速に対し1.05倍未満であると、感光体上のトナーの受ける攪拌効果が不十分となり、良好な画像品質が望めない。また、トナー担持体の周速が感光体の周速に対し3.0倍を超える場合には、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生・促進され、好ましくない。

【0166】

感光体としては、a-Se、CdS、ZnO₂、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトが好適に使用される。OPC感光体における有機系感光層の結着樹脂は、特に限定するものではない。

【0167】

中でもポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性に優れ、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起こりにくいいため好ましい。

【0168】

次に本発明の画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0169】

図1において、100は現像装置、109は感光体、105は紙などの被転写体、106は転写部材、107は定着用加圧ローラー、108は定着用加熱ローラー、110は感光体109に接触して直接帯電を行う一次帯電部材を示す。

【0170】

一次帯電部材110には、感光体109表面を一様に帯電するようにバイアス電源115が接続されている。

【0171】

現像装置100はトナー104を収容しており、感光体109と接触して矢印方向に回転するトナー担持体102を具備する。さらに、トナー量規制及び帯電付与のための現像ブレード101と、トナー104をトナー担持体102に付着させかつトナー担持体102との摩擦でトナーへの帯電付与を行うため矢印方向に回転する塗布ローラー103も備えている。トナー担持体102には現像バイアス電源117が接続されている。塗布ローラー103にも図示しないバイアス電源が接続されており、負帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも負側に、正帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも正側に電圧が設定される。

【0172】

転写部材106には感光体109と反対極性の転写バイアス電源116が接続されている。

【0173】

ここで、感光体109とトナー担持体102の接触部分における回転方向の長さ、いわゆる現像ニップ幅は0.2mm以上8.0mm以下が好ましい。0.2mm未満では現像量が不足して満足の画像濃度が得られず、転写残トナーの回収も不十分となる。8.0mmを超えてしまうと、トナーの供給量が過剰となり、カブリ抑制が悪化しやすく、また、感光体の摩耗にも悪影響を及ぼす。

【0174】

トナー担持体としては、表面に弾性層を有する、いわゆる弾性ローラーが好ましく用いられる。

【0175】

使用される弾性層の材料の硬度としては、30～60度（asker-C／荷重1kg）のものが好適に使用される。

【0176】

また、トナー担持体の抵抗としては、体積抵抗値で $10^2 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ 程度の範囲が好ましい。 $10^2 \Omega \text{cm}$ よりも低い場合、例えば感光体 109 の表面にピンホール等がある場合、過電流が流れる恐れがある。反対に $10^9 \Omega \text{cm}$ よりも高い場合は、摩擦帯電によるトナーのチャージアップが起こりやすく、画像濃度の低下を招きやすい。

【0177】

トナー担持体上のトナーコート量は、 $0.1 \sim 1.5 \text{mg/cm}^2$ が好ましい。 0.1mg/cm^2 よりも少ないと十分な画像濃度が得にくく、 1.5mg/cm^2 よりも多くなると個々のトナー粒子全てを均一に摩擦帯電することが難しくなり、カブリ抑制の悪化の要因となる。さらに、 $0.2 \sim 0.9 \text{mg/cm}^2$ がより好ましい。

【0178】

トナーコート量は現像ブレード 101 により規制されるが、この現像ブレード 101 はトナー層を介してトナー担持体 102 に接触している。この時の接触圧は、 $4.9 \sim 49 \text{N/m}$ ($5 \sim 50 \text{gf/cm}$) が好ましい範囲である。 4.9N/m よりも小さいとトナーコート量の制御に加え均一な摩擦帯電も難しくなり、カブリ抑制の悪化等の原因となる。一方、 49N/m よりも大きくなるとトナー粒子が過剰な負荷を受けるため、粒子の変形や現像ブレードあるいはトナー担持体へのトナーの融着等が発生しやすくなり、好ましくない。

【0179】

現像ブレード 101 のようなトナーコート量の規制部材の自由端部は、好ましい NE 長（現像ブレードのトナー担持体に対する当接部から自由端までの長さ）を与える範囲であればどのような形状でもよく、例えば断面形状が直線状のもの以外にも、先端近傍で屈曲した L 字形状のものや、先端近傍が球状に膨らんだ形状のもの等が好適に用いられる。

【0180】

トナーコート量の規制部材としては、トナーを圧接塗布するための弾性ブレード以外にも、剛性のある金属ブレード等を用いても良い。

【0181】

弾性の規制部材には、所望の極性にトナーを帯電させるのに適した摩擦帯電系列の材質を選択することが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBR の如きゴム弾性体、ポリエチレンテレフタレート（PET）の如き合成樹脂弾性体、ステンレス、銅、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であっても良い。

【0182】

また、弾性の規制部材とトナー担持体に耐久性が要求される場合には、弾性規制部材として、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーブ当接部に当たるように貼り合わせたものや、金属弾性体に樹脂やゴムをコーティング塗布したものが好ましい。

【0183】

更に、弾性の規制部材中に有機物や無機物を添加してもよく、熔融混合させても良いし、分散させても良い。例えば、金属酸化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウイスキー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、酸化ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含有させることも好ましい。

【0184】

またさらに、規制部材に直流電場及び／または交流電場を印加することによっても、トナーへのほぐし作用のため、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、十分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることができる。

【0185】

図 1 において、一次帯電部材 110 は、矢印方向に回転する感光体 109 を一様に帯電する。ここで用いている一次帯電部材 110 は、中心の芯金 110b とその外周を形成した導電性弾性層 110a とを基本構成とする帯電ローラーである。一次帯電部材 110 としての帯電ローラーは、静電潜像担持体一面に押圧力を持って当接され、静電潜像担持体

109の回転に伴い従動回転する。

【0186】

帯電ローラーを用いたときの好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が4.9～490 N/m (5～500 gf/cm) であり、印加電圧としては直流電圧あるいは直流電圧に交流電圧を重畳したもの等が用いられ、特に限定されないが、本発明においては直流電圧のみの印加電圧が好適に用いられ、この場合の電圧値としては±0.2～±5 kVの範囲で使用される。

【0187】

この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、非接触のコロナ帯電に比べて、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。接触帯電手段としての帯電ローラーおよび帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF (ポリフッ化ビニリデン)、PVDC (ポリ塩化ビニリデン) などが適用可能である。

【0188】

一次帯電工程に次いで、発光素子からの露光123によって感光体109上に情報信号に応じた静電潜像を形成し、トナー担持体102と当接する位置においてトナーにより静電潜像を現像し可視像化する。さらに、本発明の画像形成方法において、特に感光体上にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。該可視像は転写部材106により被転写体105に転写され、加熱ローラー108と加圧ローラー107の間を通過して定着され、画像を得る。なお、加熱加圧定着手段としては、ここに示したハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーを基本構成とする熱ローラー方式以外に、フィルムを介してヒーターにより加熱定着する方式も用いられる。

【0189】

一方、転写されずに感光体109上に残った転写残トナーは、感光体109の表面に当接されるクリーニングブレードを有するクリーナー138で回収され、感光体109はクリーニングされる。

【0190】

次に、本発明のトナーを用いた画像形成方法及び装置ユニットに関して図面を用いて説明する。

【0191】

図2および図3には、中間転写体を用いて多重トナー像を記録材に一括転写する画像形成装置の一例の概略図を示す。

【0192】

図2を用いて説明する。潜像担持体としての感光体ドラム1の表面に、帯電部材としての帯電バイアス電圧が印加された回転可能な帯電ローラー2を回転させながら接触させて、感光体ドラム表面を均一に一次帯電し、露光手段としての光源装置Lより発せられたレーザー光Eにより、感光体ドラム1上に第1の静電潜像を形成する。形成された第1の静電潜像は、回転可能なロータリーユニット24に設けられている第1の現像器としてブラック現像器4B中のブラックトナーにより現像され、ブラックトナー像を形成する。感光体ドラム1上に形成されたブラックトナー像は、中間転写ドラムの導電性支持体に印加される転写バイアス電圧の作用により、中間転写ドラム5上に静電的に一次転写される。次に、上記と同様にして感光体ドラム1の表面に第2の静電潜像を形成し、ロータリーユニット24を回転して、第2の現像器としてのイエロー現像器4Y中のイエロートナーにより現像してイエロートナー像を形成し、ブラックトナー像が一次転写されている中間転写ドラム5上にイエロートナー像を静電的に一次転写する。同様にして、第3の静電潜像及び第4の静電潜像をロータリーユニット24を回転して、第3の現像器としてのマゼンタ現像器4M中のマゼンタトナー及び第4の現像器としてシアン現像器4C中のシアン

ナーにより、順次現像及び一次転写を行って、中間転写ドラム5上に各色のトナー像をそれぞれ一次転写する。中間転写ドラム5上に一次転写された多重トナー像は、記録材Pを介して反対側に位置する第2の転写装置8からの転写バイアス電圧の作用により、記録材Pの上に静電的に一括に二次転写される。記録材P上に二次転写された多重トナー像は加熱ローラー及び加圧ローラーを有する定着装置9により記録材Pに加熱定着される。転写後に感光体ドラム1の表面上に残存する転写残トナーは、感光体ドラム1の表面に当接するクリーニングブレードを有するクリーナー6で回収され、感光体ドラム1はクリーニングされる。

【0193】

感光体ドラム1から中間転写ドラム5への一次転写は、第1の転写装置としての中間転写ドラム5の導電性支持体に、図示しない電源よりバイアスを付与することで転写電流が得られ、トナー画像の転写が行われる。

【0194】

中間転写ドラム5は、剛体である導電性支持体5aと、表面を覆う弾性層5bよりなる。

【0195】

導電性支持体5aとしては、アルミニウム、鉄、銅及びステンレス等の金属や合金、及びカーボンや金属粒子等を分散した導電性樹脂等を用いることができ、その形状としては円筒状や、円筒の中心に軸を貫通したもの、円筒の内部に補強を施したもの等が挙げられる。

【0196】

弾性層5bとしては、特に制約されるものではないが、スチレンーブタジエンゴム、ハイスチレンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、エチレンープロピレン共重合体、ニトリルブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム及びノルボルネンゴム等のエラストマーゴムが好適に用いられる。ポリオレフィン系樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ポリカーボネート等の樹脂およびこれらの共重合体や混合物を用いても良い。

【0197】

また、弾性層のさらに表面に、潤滑性、はっ水性の高い滑剤粉体を任意のバインダー中に分散した表面層を設けても良い。

【0198】

滑剤としては特に制限はないが、各種フッ素ゴム、フッ素エラストマー、黒鉛やグラファイトにフッ素を結合したフッ化炭素及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニルデン(PVDF)、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)及びテトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)等のフッ素化合物、シリコン樹脂粒子、シリコンゴム、シリコンエラストマー等のシリコン系化合物、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂等が好ましく用いられる。

【0199】

また、表面層のバインダー中に、抵抗を制御するために導電剤を適時添加しても良い。導電剤としては、各種の導電性無機粒子及びカーボンプラック、イオン系導電剤、導電性樹脂及び導電性粒子分散樹脂等が挙げられる。

【0200】

中間転写ドラム5上の多重トナー像は、第2の転写装置8により記録材P上に一括に二次転写されるが、転写手段8としてはコロナ帯電器による非接触静電転写手段或いは転写ローラー及び転写ベルトを用いた接触静電転写手段が使用可能である。

【0201】

定着装置9としては、加熱ローラー9aと加圧ローラー9bを有する熱ローラー定着装

置に替えて、記録材 P 上のトナー像に接するフィルムを加熱することにより、記録材 P 上のトナー像を加熱し、記録材 P に多重トナー像を加熱定着するフィルム加熱定着装置を用いることもできる。

【0202】

図 2 に示した画像形成装置が用いている中間転写体としての中間転写ドラムに代えて、中間転写ベルトを用いて多重トナー像を記録材に一括転写することも可能である。中間転写ベルトの構成について、図 3 に示す。

【0203】

感光ドラム 1 上に形成担持されたトナー画像は、感光ドラム 1 と中間転写ベルト 10 とのニップ部を通過する過程で、一次転写ローラー 12 から中間転写ベルト 10 に印加される一次転写バイアスにより形成される電界により、中間転写ベルト 10 の外周面に順次一次転写される。

【0204】

感光ドラム 1 から中間転写ベルト 10 への第 1～第 4 色のトナー画像の順次重畳転写のための一次転写バイアスは、トナーとは逆極性で、バイアス電源 14 から印加される。

【0205】

感光ドラム 1 から中間転写ベルト 10 への第 1～第 3 色のトナー画像の一次転写時には、二次転写ローラー 13b 及び中間転写ベルトクリーナー 7 は中間転写ベルト 10 から離間させることも可能である。二次転写ローラー 13b は、二次転写対向ローラー 13a に対向し、平行に軸受されている。

【0206】

中間転写ベルト 10 上に転写された合成カラートナー画像の転写材 P への転写は、二次転写ローラー 13b が中間転写ベルト 10 に当接されると共に、中間転写ベルト 10 と二次転写ローラー 13b との当接ニップに所定のタイミングで転写材 P が給送され、二次転写バイアスがバイアス電源 16 から二次転写ローラー 13b に印加される。この二次転写バイアスにより中間転写ベルト 10 から転写材 P へ合成カラートナー画像が二次転写される。

【0207】

転写材 P への画像転写終了後、中間転写ベルト 10 にはクリーニング用帯電部材 9 が当接され、感光ドラム 1 とは逆極性のバイアスをバイアス電源 15 から印加することにより、転写材 P に転写されずに中間転写ベルト 10 上に残留しているトナー（転写残トナー）に感光ドラム 1 と逆極性の電荷が付与される。

【0208】

前記転写残トナーは、感光ドラム 1 とのニップ部およびその近傍において感光ドラム 1 に静電的に転写されることにより、中間転写体がクリーニングされる。

【0209】

中間転写ベルトは、ベルト形状の基層と基層の上に設けられる表面処理層よりなる。なお、表面処理層は複数の層により構成されていても良い。

【0210】

基層及び表面処理層には、ゴム、エラストマー、樹脂を使用することができる。例えばゴム、エラストマーとしては、天然ゴム、イソpreneゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンターポリマー、クロロpreneゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、アクリロニトリルブタジエンゴム、ウレタンゴム、シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエン、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ポリノルボルネンゴム、水素化ニトリルゴム及び熱可塑性エラストマー（例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリエステル系及びフッ素樹脂系等）等からなる群より選ばれる 1 種類あるいは 2 種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではない。また、樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ポリカーボネート等の樹脂

を使用することができる。これら樹脂の共重合体や混合物を用いても良い。

【0211】

基層としては上述のゴム、エラストマー、樹脂をフィルム状にして使用することができる。また、これらの物質を、織布形状、不織布形状、糸状、フィルム形状をした芯体層の片面あるいは両面に上述のゴム、エラストマー、樹脂を被覆、浸漬、噴霧したものを使用しても良い。

【0212】

芯体層を構成する材料は、例えば綿、絹、麻及び羊毛等の天然繊維；キチン繊維、アルギン酸繊維及び再生セルロース繊維等の再生繊維；アセテート繊維等の半合成繊維；ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、ポリアルキルパラオキシベンゾエート繊維、ポリアセタール繊維、アラミド繊維、ポリフロロエチレン繊維及びフェノール繊維等の合成繊維；炭素繊維、硝子繊維及びボロン繊維等の無機繊維；鉄繊維及び銅繊維等の金属繊維からなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を用いることができる。もちろん、上記材料に限定されるものではない。

【0213】

さらに、中間転写体の抵抗値を調節するために基層および表面処理層中に導電剤を添加しても良い。導電剤としては特に限定されるものではないが、例えば、カーボン、アルミニウムやニッケル等の金属粉末、酸化チタン等の金属酸化物、及び4級アンモニウム塩含有ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアニリン、ポリビニルピロール、ポリジアセチレン、ポリエチレンイミン、含硼素高分子化合物及びポリピロール等の導電性高分子化合物等からなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を用いることができる。ただし、上記導電剤に限定されるものではない。

【0214】

また、中間転写体表面の滑り性を上げ、転写性を向上するために必要に応じて滑剤を添加しても良い。

【0215】

滑剤は特に制限はないが、各種フッ素ゴム、フッ素エラストマー、黒鉛やグラファイトにフッ素を結合したフッ化炭素及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニルデン（PVDF）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）及びテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）等のフッ素化合物、シリコン樹脂、シリコンゴム、シリコンエラストマー等のシリコン系化合物、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂等が好ましく用いられる。

【0216】

次に、複数画像形成部にて各色のトナー画像をそれぞれ形成し、これを同一転写材に順次重ねて転写するようにした画像形成方法を図4をもとに説明する。

【0217】

ここでは、第1、第2、第3および第4の画像形成部29a、29b、29c、29dが並設されており、各画像形成部はそれぞれ専用の静電潜像保持体、いわゆる感光ドラム19a、19b、19cおよび19dを具備している。

【0218】

感光ドラム19a乃至19dはその外周側に帯電手段16a、16b、16cおよび16d、潜像形成手段23a、23b、23cおよび23d、現像手段17a、17b、17cおよび17d、転写用放電手段24a、24b、24cおよび24d、ならびにクリーニング手段18a、18b、18cおよび18dが配置されている。

【0219】

このような構成にて、まず、第1画像形成部29aの感光ドラム19a上に潜像形成手段23aによって原稿画像における、例えばイエロー成分色の潜像が形成される。該潜像

は現像手段 17 a のイエロートナーを有する現像剤で可視画像とされ、転写手段 24 a にて、転写材としての記録材 S に転写される。

【0220】

上記のようにイエロー画像が転写材 S に転写されている間に、第 2 画像形成部 29 b ではマゼンタ成分色の潜像が感光ドラム 19 b 上に形成され、続いて現像手段 17 b のマゼンタトナーを有する現像剤で可視画像とされる。この可視画像（マゼンタトナー像）は、上記の第 1 画像形成部 29 a での転写が終了した転写材 S が転写手段 24 b に搬入されたときに、該転写材 S の所定位置に重ねて転写される。

【0221】

以下、上記と同様な方法により第 3、第 4 の画像形成部 29 c、29 d によってシアン色、ブラック色の画像形成が行なわれ、上記同一の転写材 S に、シアン色、ブラック色を重ねて転写するのである。このような画像形成プロセスが終了したならば、転写材 S は定着部 22 に搬送され、転写材 S 上の画像を定着する。これによって転写材 S 上には多色画像が得られるのである。転写が終了した各感光ドラム 19 a、19 b、19 c および 19 d はクリーニング手段 18 a、18 b、18 c および 18 d により残留トナーを除去され、引き続き行なわれる次の潜像形成のために供せられる。

【0222】

なお、上記画像形成装置では、転写材としての記録材 S の搬送のために、搬送ベルト 25 が用いられており、図 4 において、転写材 S は右側から左側へ搬送され、その搬送過程で、各画像形成部 29 a、29 b、29 c および 29 d における各転写手段 24 a、24 b、24 c および 24 d を通過し、転写を受ける。

【0223】

この画像形成方法において、転写材を搬送する搬送手段として加工の容易性及び耐久性の観点からテترون（登録商標）繊維のメッシュを用いた搬送ベルトおよびポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ウレタン系樹脂の如き薄い誘電体シートを用いた搬送ベルトが利用される。

【0224】

転写材 S が第 4 画像形成部 29 d を通過すると、AC 電圧が除電器 20 に加えられ、転写材 S は除電され、ベルト 25 から分離され、その後、定着手段 22 に入り、画像定着され、排出口 26 から排出される。

【0225】

また、この画像形成方法では、その画像形成部に共通する静電潜像保持体を具備してなり、転写材は、ドラム式の搬送手段で、静電潜像保持体の転写部へ繰返し送られて、各色の転写を受けるように構成してもよい。

【0226】

しかしながら、この搬送ベルトでは、体積抵抗が高いため、カラー画像形成装置におけるように、数回の転写を繰り返す過程で、搬送ベルトが帯電量を増加させて行く。このため、各転写の都度、転写電流を順次増加させないと、均一な転写を維持できない。本発明トナーは転写性が優れているので、転写を繰り返す毎に搬送手段の帯電が増しても、同じ転写電流で各転写におけるトナーの転写性を均一化でき、良質な高品位画像が得られることになる。

【0227】

図 5 は、中間転写ドラムを用い中間転写ドラム上に一次転写された 4 色のカラートナー画像を記録材に一括して二次転写する際の二次転写手段として、転写ベルトを用いた画像形成装置の説明図である。

【0228】

図 5 に示す装置システムにおいて、現像器 244-1、244-2、244-3、244-4 に、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤が導入され、感光体 241 に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が感光体 241 上に形成される。感光体 2

41はa-Se、CdS、ZnO₂、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体241は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0229】

感光体241としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感体が好ましく用いられる。

【0230】

有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0231】

有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起りにくい。

【0232】

帯電工程では、コロナ帯電器を用いる感光体241とは非接触である方式と、ローラー等を用いる接触型の方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図6に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0233】

帯電ローラー242は、中心の芯金242bとその外周を形成した導電性弾性層242aとを基本構成とするものである。帯電ローラー242は、感光体241面に押圧力をもって圧接され、感光体241の回転に伴い従動回転する。

【0234】

帯電ローラーを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が4.9～490N/m(5～500gf/cm)で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧=0.5～5kVpp、交流周波数=50Hz～5kHz、直流電圧=±0.2～±1.5kVであり、直流電圧を用いた時には、直流電圧=±0.2～±5kVである。

【0235】

この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0236】

接触帯電手段としての帯電ローラー及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PVDC(ポリ塩化ビニリデン)などが適用可能である。

【0237】

感光体上のトナー像は、電圧(例えば、±0.1～±5kV)が印加されている中間転写ドラム245に転写される。転写後の感光体表面は、クリーニングブレード248を有するクリーニング手段249でクリーニングされる。

【0238】

中間転写ドラム245は、パイプ状の導電性芯金245bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層245aからなる。芯金245bは、プラスチックのパイプに導電性メッキを施したもので良い。

【0239】

中抵抗の弾性体層245aは、シリコーンゴム、テフロン(登録商標)ゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、EPDM(エチレンプロピレンジエンの3元共重合体)などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如き導電性付与材を

配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0240】

中間転写ドラム 245 は感光体 241 に対して並行に軸受けさせて感光体 241 の下面部に接触させて配設しており、感光体 241 と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0241】

感光体 241 の面に形成担持された第 1 色のトナー像が、感光体 241 と中間転写ドラム 245 とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写ドラム 245 に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写ドラム 245 の外面に対して順次に中間転写されていく。

【0242】

必要により、着脱自在なクリーニング手段 280 により、転写材へのトナー像の転写後に、中間転写ドラム 245 の表面がクリーニングされる。中間転写ドラム上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニング手段 280 は、中間転写体表面から離される。

【0243】

中間転写ドラム 245 に対して並行に軸受けさせて中間転写ドラム 245 の下面部に接触させて転写手段 247 が配設され、転写手段 247 は例えば転写ローラー又は転写ベルトであり、中間転写ドラム 245 と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段 247 は直接中間転写ドラムと接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写ドラム 245 と転写手段 247 との間に接触するように配置されても良い。

【0244】

転写ローラーの場合、中心の芯金とその外周を形成した導電性弾性層とを基本構成とするものである。

【0245】

中間転写ドラム及び転写ローラーとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写ドラムの弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラーの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラーへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラーの弾性層の体積固有抵抗値より 10 倍以上であることが特に好ましい。

【0246】

中間転写ドラム及び転写ローラーの硬度は、JIS K-6301 に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写ドラムは、 $10 \sim 40$ 度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラーの弾性層の硬度は、中間転写ドラムの弾性層の硬度より硬く $41 \sim 80$ 度の値を有するものが中間転写ドラムへの転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写ドラムと転写ローラーの硬度が逆になると、転写ローラー側に凹部が形成され、中間転写ドラムへの転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0247】

図 5 では中間転写ドラム 245 の下方には、転写ベルトが転写手段 247 として配置されている。転写ベルトは、中間転写ドラム 245 の軸に対して並行に配置された 2 本のローラー、すなわちバイアスローラー 247a とテンションローラー 247c に掛け渡されており、駆動手段（不図示）によって駆動される。この転写ベルトは、テンションローラー 247c 側を中心にしてバイアスローラー 247a 側が矢印方向に移動可能に構成されていることにより、中間転写ドラム 245 に対して下方から矢印方向に接離することができる。バイアスローラー 247a には、二次転写バイアス源 247d によって所望の二次転写バイアスが印加されており、一方、テンションローラー 247c は接地されている。

【0248】

次に、転写ベルトについてであるが、本実施例の形態では、カーボンを分散させた熱硬

化性ウレタンエラストマー層（厚さ約300 μ m、体積抵抗率 $10^8 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ （1kV印加時）に制御）の上に、フッ素ゴム層（20 μ m、体積抵抗率 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ （1kV印加時）に制御）を設けたゴムベルトを用いた。その外径寸法は周長80 \times 幅300mmのチューブ形状である。

【0249】

上述の転写ベルト247は、前述のバイアスローラー247aとテンションローラー247cによって約5%延ばす張力印加がなされている。

【0250】

転写手段247は中間転写ドラム245と等速度で或は周速度に差をつけて回転させる。転写材246は中間転写ドラム245と転写手段247との間に搬送されると同時に、転写手段247にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを二次転写バイアス源247dから印加することによって、中間転写ドラム245上のトナー像が転写材246の表面側に転写される。

【0251】

転写用回転体の材質としては、帯電ローラーと同様のものを用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラーの当接圧が4.9 \sim 490N/m（5 \sim 500gf/cm）で、直流電圧が $\pm 0.2 \sim \pm 10$ kVである。

【0252】

例えば、バイアスローラー247aの導電性弾性層247a1はカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレンプロピレンジエン系三元共重合体（EPDM）等の体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の弾性体でつくられている。芯金247a2には定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、 $\pm 0.2 \sim \pm 10$ kVが好ましい。

【0253】

次いで転写材246は、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵させた加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーとを基本構成とする定着器281へ搬送され、加熱ローラーと加圧ローラー間を通過することによってトナー像が転写材に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒーターにより定着する方法を用いても良い。

【実施例】

【0254】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は全て質量部である。

【0255】

（極性重合体1の製造例）

本発明に用いる硫黄原子を有する樹脂である極性重合体を次の手順で製造した。

【0256】

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール250部、2-ブタノン150部及び2-プロパノール100部、モノマーとしてスチレン82部、アクリル酸2-エチルヘキシル10部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸8部を添加して攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤であるt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分かけて滴下して5時間攪拌を継続し、更にt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分かけて滴下して、更に5時間攪拌して重合を終了した。さらに、温度を維持したまま脱イオン水を1000部添加し、有機層と水層の界面が乱れないように毎分80 \sim 100回転で2時間攪拌した後に、30分静置し分層した後に、水層を廃棄し有機層に無水硫酸ナトリウムを添加し、脱水した。

【0257】

次に、重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を150メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて100 μ m以下に粗粉碎した。得られた極性重合体は、Tg

が約 75℃であった。得られた極性重合体を極性重合体 1 とする。

【0258】

(極性重合体 2～8 の製造例)

極性重合体 1 の製造例において、使用するモノマーの種類・量および重合後に添加する水の量を表 1 に示す内容に変更する以外は同様の手法により、極性重合体 2～8 を製造した。

【0259】

【表 1】

	2-アクリルアミド・2-メチル アクリル酸 モノマーの使用量(部)	スチレンモノマー の使用量 (部)	その他のモノマー-1 (部)	その他のモノマー-2 (部)	T _g (°C)	重合後に 添加する 水の量(部)
極性重合体 1	8	82	2-エチルヘキシルアクリレート 10	-	75	1000
極性重合体 2	6	82	n-ブチルアクリレート 12	-	70	100
極性重合体 3	4	82	2-エチルヘキシルアクリレート 14	-	67	500
極性重合体 4	1	82	2-エチルヘキシルアクリレート 14	スチレンモノマー 3	69	500
極性重合体 5	4	81	2-エチルヘキシルアクリレート 14	アクリロイルモルリン 1	67	500
極性重合体 6	4	80	2-エチルヘキシルアクリレート 14	アクリロイルモルリン 2	68	500
極性重合体 7	8	82	2-エチルヘキシルアクリレート 10	-	74	0
極性重合体 8 (比較製造例)	-	88	2-エチルヘキシルアクリレート 12	-	72	500

【0260】

(実施例 1)

60℃に加熱したイオン交換水900部に、リン酸三カルシウム3部を添加し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、10,000rpmにて攪拌し、水系媒体を作成した。

【0261】

また、下記の重合性単量体組成物をTK式ホモミキサー（特殊機化工業製）に投入し、60℃に加熱した後、用いて、9,000rpmにて攪拌し、溶解、分散した。

【0262】

- ・ スチレン 162部
- ・ n-ブチルアクリレート 38部
- ・ C. I. ピグメントブルー15:3 10部
- ・ 極性重合体1 2部
- ・ ポリエステル樹脂 20部
- （プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、
Tg=67℃、Mw=10000、Mn=6300）
- ・ ステアリン酸ステアリルワックス（DSCのメインピーク62℃） 24部
- ・ ジビニルベンゼン 1.0部

【0263】

これに重合開始剤2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）7部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0264】

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、窒素雰囲気下において、TK式ホモミキサーを用いて11,000rpmで攪拌し、造粒した。

【0265】

その後、プロペラ式攪拌装置に移して攪拌しつつ、2時間かけて70℃に昇温し、更に4時間後、昇温速度40℃/hrで80℃まで昇温し、80℃で5時間反応を行い、重合体粒子を製造した。重合反応終了後、該粒子を含むスラリーを冷却し、塩酸を加えpHを1.4にし、スラリーの10倍の水量で洗浄した後に、ろ過、乾燥の後、分級によって粒子径を調整してシアントナー粒子を得た。

【0266】

この後、ろ過、イオン交換水による水洗、乾燥をして、トナー粒子（1）を得た。

【0267】

得られたトナー粒子（1）は、リンとカルシウムとを合計で、680ppm含有していた。

【0268】

このトナー粒子100質量部に対し、流動向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した後にシリコンオイルで処理した疎水性シリカ微粉体（BET:180m²/g）1.5質量部をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で5分間乾式混合して、本発明のトナー（1）とした。

【0269】

トナー（1）の重量平均粒径は6.8μmであり、平均円形度は0.984であった。トナー粒子及びトナーの物性を表2に示す。

【0270】

トナー（1）を用いて、当該現像剤を図6に示すような画像形成装置で、高温高湿度条件下（温度30℃、湿度80%RH）および低温低湿条件下（温度15℃、湿度10%RH）において画像評価を行った。

【0271】

画像形成装置について、以下に説明する。図6は、非磁性一成分接触現像方式の電子写真プロセスを利用した、1200dpiレーザービームプリンタ（キヤノン製：LBPR-840）改造機の概略図である。本実施例では以下の（a）～（h）の部分改造した装

置を使用した。図 6 において、6 0 1 は感光体、6 0 2 は帯電ローラー、6 0 3 はトナー担持体、6 0 4 はブレード、6 0 5 は現像剤（トナー）、6 0 6 は転写材である。

【0 2 7 2】

(a) 帯電方式をゴムローラーを当接して行う直接帯電とし、印加電圧を直流成分（-1 2 0 0 V）のみとした。

【0 2 7 3】

(b) トナー担持体として、カーボンブラックを分散したシリコンゴムからなる中抵抗ゴムローラー（直径 1 6 mm、A S K E R - C 硬度 4 5 度、抵抗 $1 0^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を用いるように変更し、感光体 6 0 1 に当接させた。

【0 2 7 4】

(c) 該トナー担持体の回転周速は、感光体との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し 1 4 0 % となるように駆動した。

【0 2 7 5】

(d) 感光体を以下のものに変更した。ここで用いる感光体としては A 1 シリンダーを基体としたもので、これに以下に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作製した。

- ・導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 1 5 μm 。
- ・下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚 0 . 6 μm 。
- ・電荷発生層：長波長域に吸収を持つチタニルフタロシアニン顔料をブチラル樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 0 . 6 μm 。
- ・電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オストワルド粘度法による分子量 2 万）に 8 : 1 0 の質量比で溶解したものを主体とする。膜厚 2 0 μm 。

【0 2 7 6】

(e) トナー担持体にトナーを塗布する手段として、現像器内に発泡ウレタンゴムからなる塗布ローラーを設け、該トナー担持体に当接させた。塗布ローラーには、約 - 5 5 0 V の電圧を印加する。

【0 2 7 7】

(f) 該トナー担持体上トナーのコート層制御のために、樹脂をコートしたステンレス製ブレードを用いた。尚、画像形成装置に用いられるトナー担持体と同径、同硬度、同抵抗を有するゴムローラー表面に市販の塗料をごく薄く塗布し、画像形成装置を仮組みしたあと該ゴムローラーを取り外し、該ステンレスブレード表面を光学顕微鏡により観察し、NE 長を測定した。NE 長は 1 . 0 5 mm であった。

【0 2 7 8】

(g) 現像時の印加電圧を DC 成分（- 4 5 0 V）のみとした。

【0 2 7 9】

(h) クリーニングブレードの当接圧を初期設定の 8 5 % にした。

【0 2 8 0】

これらのプロセスカートリッジの改造に適合するよう電子写真装置に以下のように改造及びプロセス条件設定を行った。

【0 2 8 1】

感光体帯電電位は、暗部電位を - 6 0 0 V とし、明部電位を - 1 5 0 V とした。また、転写ローラーに印加する転写バイアスとして、+ 7 0 0 V を印加した。

【0 2 8 2】

以上の条件で、高温高湿環境下及び低温低湿環境下にて 2 % の印字比率の画像を 5 0 0 0 枚ずつプリントアウトし、カブリ及び画像濃度の評価を行った。また、低温低湿環境下における 5 0 0 0 枚のプリントアウトにおいて、1 0 0 枚ごとにハーフトーン画像を出力し、その画像上のクリーニング不良の評価を行った。また、高温高湿環境下の画像出力終了後、機内のトナーの飛散状態を観察し、評価した。

【0283】

さらに、画質の評価として画像濃度と画像カブリについても以下のように評価した。

【0284】

(1) クリーニング不良

- A: 非常に良好 クリーニング不良全く発生せず。
B: 良好 軽微なクリーニング不良の発生回数が2回以下。
C: 実用上問題なし 軽微なクリーニング不良の発生回数が3回以上5回以下。
D: やや難あり 軽微なクリーニング不良の発生回数が6回以上、或いは明らかなクリーニング不良が発生している。

【0285】

(2) トナー飛散

- A: 非常に良好 トナー全く飛散せず。
B: 良好 僅かに飛散している(凝視しないと見にくいレベル)。
C: 実用上問題なし トナーが飛散しているのが目視で確認できるレベル。
D: やや難あり 現像カートリッジ周辺にトナーが飛散している。

【0286】

(3) 画像濃度

通常の複写機用普通紙(75 g/m²)の転写材を用いて、画出し試験において初期と耐久評価終了時にベタ画像を出力し、その濃度を測定することにより評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分の画像に対する相対濃度を測定した。

- A: 非常に良好 1.40以上
B: 良好 1.35以上1.40未満
C: 実用上問題なし 1.00以上1.35未満
D: やや難あり 1.00未満

【0287】

(4) 画像カブリ

「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」(東京電色社製)により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、耐久評価終了時の画像カブリを評価した。フィルターは、シアンの場合はアンバーライト、イエローの場合はブルー、マゼンタ及びブラックではグリーンフィルターを用いた。

- A: 非常に良好 0.5%未満
B: 良好 0.5%以上乃至1.0%未満
C: 実用上問題なし 1.0%以上乃至1.5%未満
D: やや難あり 1.5%以上

【0288】

(実施例2)

用いる極性重合体の種類を極性重合体1から極性重合体2に変える以外は、実施例1と同様にして、トナーを製造した。

【0289】

(実施例3)

用いる極性重合体の種類を極性重合体1から極性重合体3に変え、添加部数を1.5質量部に変える以外は、実施例1と同様にして、トナーを製造した。

【0290】

(実施例4)

用いる極性重合体の種類を極性重合体1から極性重合体4に変え、添加部数を1.2質量部に変える以外は、実施例1と同様にして、トナーを製造した。

【0291】

(実施例5及び6)

用いる極性重合体の種類を極性重合体 1 から極性重合体 5 或いは 6 にそれぞれ変える以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0 2 9 2】

(実施例 7)

ヘンシェルミキサーでの混合時間を 1 分 3 0 秒にする以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0 2 9 3】

(実施例 8 ~ 1 0)

重合反応終了後に添加する塩酸の量を変え、pH を 1. 8、2. 1、2. 4 とそれぞれ変更する以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0 2 9 4】

(実施例 1 1)

流動向上剤として、シリコンオイルのみで処理した疎水性シリカ微粉体 (BET: 1 6 0 m² / g) 1. 5 質量部を使用するように変更する以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0 2 9 5】

(実施例 1 2)

流動向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した後にシリコンオイルで処理した疎水性シリカ微粉体 (BET: 1 8 0 m² / g) 1. 2 質量部及びヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性酸化チタン微粉体 0. 3 質量部を使用するように変更する以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0 2 9 6】

(実施例 1 3)

極性重合体 1 の添加部数を 0. 1 質量部に変える以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0 2 9 7】

(実施例 1 4)

極性重合体 1 の添加部数を 4 質量部に変える以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0 2 9 8】

(実施例 1 5)

リン酸カルシウム塩の量を増やすことにより平均粒径を調整する以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0 2 9 9】

(実施例 1 6)

リン酸カルシウム塩の量を減らすことにより平均粒径を調整する以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0 3 0 0】

(実施例 1 7)

造粒後、更に 2 時間攪拌し、その後キシレンを 1 0 質量部添加し、更に 2 時間後に昇温速度 3 0 °C / 1 5 分で 9 0 °C に昇温する以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0 3 0 1】

(比較例 1)

用いる極性重合体の種類を極性重合体 1 から極性重合体 8 に変える以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0 3 0 2】

(比較例 2)

用いる極性重合体の種類を極性重合体 1 から極性重合体 7 に変える以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0303】

(比較例 3)

極性重合体 2 の添加部数を 1.5 質量部に変え、リン酸カルシウム塩の量を増やすことにより平均粒径を調整する以外は、実施例 2 と同様にして、トナーを製造した。

【0304】

(比較例 4)

リン酸カルシウム塩の量を減らすことにより平均粒径を調整する以外は、実施例 2 と同様にして、トナーを製造した。

【0305】

(比較例 5)

極性重合体 2 の添加部数を 3 質量部に変える以外は、実施例 2 と同様にして、トナーを製造した。

【0306】

(比較例 6)

実施例 2 で得られたリン酸カルシウム塩を除去する前のトナー粒子を 1 気圧下 98℃の熱水により処理することにより、球形化を進める以外は、実施例 2 と同様にして、トナーを製造した。

【0307】

得られたトナー粒子及びトナーの物性値を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

【0308】

【表 2】

	トナー粒子		トナー						
	I (ppm)	I/S	平均 円形度	重量平均 粒径 (μm)	F/E	(S-f) /(S-m)	E/A	モード 円形度	シリカの 遊離率 (%)
実施例 1	680	7.1	0.984	6.8	3.4	1.15	0.0032	1.00	0.36
実施例 2	750	10.5	0.977	6.5	4.3	1.22	0.0023	1.00	1.34
実施例 3	200	5.6	0.979	7.2	4.8	1.18	0.0026	1.00	0.55
実施例 4	120	16.8	0.977	6.4	0.8	1.28	0.0030	1.00	1.80
実施例 5	700	14.7	0.979	6.6	6.3	1.44	0.0030	1.00	0.76
実施例 6	600	6.3	0.978	6.4	8.2	1.25	0.0030	1.00	0.03
実施例 7	680	7.1	0.980	6.7	3.2	1.32	0.0030	1.00	5.20
実施例 8	1100	11.6	0.983	6.7	3.4	1.18	0.0029	1.00	0.53
実施例 9	1600	16.8	0.984	6.7	2.8	1.17	0.0027	1.00	0.71
実施例 10	1800	18.9	0.983	6.8	3.1	1.66	0.0025	1.00	2.10
実施例 11	680	7.1	0.983	6.7	2.7	1.22	0.0030	1.00	0.56
実施例 12	680	7.1	0.983	6.7	2.8	1.22	0.0030	1.00	0.51
実施例 13	110	23.1	0.987	7.0	5.2	1.25	0.0002	1.00	2.14
実施例 14	1900	10.0	0.962	5.9	1.2	1.23	0.0055	1.00	1.56
実施例 15	880	9.2	0.988	5.2	1.8	0.98	0.0024	1.00	0.72
実施例 16	490	5.1	0.971	9.1	5.0	1.33	0.0035	1.00	0.43
実施例 17	710	7.5	0.965	6.9	3.3	1.28	0.0029	0.99	0.81
比較例 1	180	—	0.984	6.8	—	—	—	1.00	0.41
比較例 2	3000	31.5	0.979	6.7	2.9	1.22	0.0021	1.00	1.30
比較例 3	1300	24.3	0.981	2.9	4.3	1.02	0.0023	1.00	0.46
比較例 4	2800	39.2	0.978	12.0	1.8	1.31	0.0020	1.00	1.80
比較例 5	8000	74.7	0.948	9.2	1.9	1.40	0.0044	0.98	2.20
比較例 6	2800	39.2	0.997	6.6	2.9	1.36	0.0026	1.00	1.50

【0309】

【表 3】

	低温低湿環境				高温高湿環境			
	クリーニング 不良	画像濃度 (初期)	画像濃度 (終了時)	カブリ	トナー 飛散	画像濃度 (初期)	画像濃度 (終了時)	カブリ
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	A	A	A	A	B	A	A	A
実施例 3	A	A	A	B	A	A	A	A
実施例 4	B	A	B	A	A	A	A	A
実施例 5	A	A	A	A	B	A	B	B
実施例 6	A	A	A	A	C	A	B	C
実施例 7	B	B	C	C	C	A	B	C
実施例 8	A	A	B	B	B	B	B	B
実施例 9	A	A	B	B	C	B	C	C
実施例 10	A	A	B	C	C	C	C	C
実施例 11	A	A	A	B	A	A	A	B
実施例 12	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例 13	C	B	C	B	C	B	C	C
実施例 14	C	B	B	B	C	A	A	C
実施例 15	C	B	B	B	C	A	A	C
実施例 16	A	B	C	B	A	B	C	C
実施例 17	A	B	C	C	C	B	C	C
比較例 1	D	C	D	D	D	C	B	C
比較例 2	B	B	C	C	D	B	C	D
比較例 3	D	C	D	D	D	B	C	D
比較例 4	B	B	C	C	C	C	C	D
比較例 5	D	D	D	D	D	D	D	D
比較例 6	D	B	C	D	B	C	B	C

【0310】

(実施例 18)

分散安定剤として、リン酸カルシウム塩を使用する代わりに、塩化マグネシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液から得られる水酸化マグネシウム塩を使用する以外は実施例 1 と同様にした。尚、トナー粒子においては、マグネシウムを 800 ppm 含有していた。

【0311】

(実施例 19)

分散安定剤として、リン酸カルシウム塩を使用する代わりに、水酸化アルミニウム塩の水分散体を使用する以外は実施例 1 と同様にした。尚、トナー粒子においては、アルミニウムを 860 ppm 含有していた。

【0312】

(実施例 20)

分散安定剤として、リン酸カルシウム塩を使用する代わりに、リン酸亜鉛塩の水分散体を使用する以外は実施例 1 と同様にした。尚、トナー粒子においては、リン及び亜鉛を合計で 670 ppm 含有していた。

【0313】

(実施例 21)

分散安定剤として、リン酸カルシウム塩を使用する代わりに、硫酸バリウム塩を使用する以外は実施例 1 と同様にした。尚、トナー粒子においては、バリウムを 560 ppm 含有していた。

【0314】

(実施例 22)

着色剤として、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 を 5 質量部使用する代わりに、C. I. ピグメントレッド 122 を 8 質量部使用する以外は実施例 1 と同様にした。

【0315】

(実施例 23)

着色剤として、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 を 5 質量部使用する代わりに、C. I. ピグメントイエロー 93 を 5 質量部使用する以外は実施例 1 と同様にした。

【0316】

(実施例 24)

着色剤として、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 を 5 質量部使用する代わりに、カーボンブラック (DBP 吸油量 $42 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、比表面積 $60 \text{ m}^2 / \text{g}$) を 8 質量部使用する以外は実施例 1 と同様にした。

【0317】

トナーの物性を表 4 に評価結果を表 5 に示す。

【0318】

【表 4】

	トナー粒子		トナー						
	T (ppm)	T/S	平均 円形度	重量平均 粒径 (μm)	F/E	(S-f) /(S-m)	E/A	モード 円形度	シリカの 遊離率 (%)
実施例 18	800	8.4	0.985	6.7	3.6	1.15	0.0032	1.00	0.36
実施例 19	860	9.0	0.984	6.8	3.1	1.19	0.0031	1.00	0.44
実施例 20	670	7.0	0.984	8.2	4.2	1.26	0.0030	1.00	0.41
実施例 21	560	5.9	0.984	7.6	2.9	1.42	0.0029	1.00	0.86
実施例 22	730	7.8	0.984	6.8	3.2	1.15	0.0032	1.00	0.44
実施例 23	690	7.2	0.984	6.9	3.4	1.16	0.0031	1.00	0.38
実施例 24	680	7.3	0.980	6.7	3.4	1.15	0.0032	1.00	0.36

【0319】

【表 5】

	低温低湿環境				高温高湿環境			
	クリーニング 不良	画像濃度 (初期)	画像濃度 (終了時)	カブリ	トナー飛散	画像濃度 (初期)	画像濃度 (終了時)	カブリ
実施例 18	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 19	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 20	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 21	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 22	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 23	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 24	A	A	A	A	A	A	A	A

【0320】

(実施例 25)

シアントナーとして実施例 1 で製造したトナーを用い、マゼンタトナーとして実施例 22 で製造したトナーを用い、イエロートナーとして実施例 23 で製造したトナーを用い、ブラックトナーとして実施例 24 で製造したトナーを用い、フルカラープリンター LBP 2510 (キヤノン製) のそれぞれ対応するカートリッジに 150 g ずつ充填した。そして、5000 枚のフルカラー画像評価を実施し、実施例 1 に準じて評価した。評価結果を表 6 に示す。

【0321】

【表 6】

	低温低湿環境				高温高湿環境			
	クリーニング 不良	画像濃度 (初期)	画像濃度 (終了時)	カブリ	トナー飛散	画像濃度 (初期)	画像濃度 (終了時)	カブリ
実施例 25	A	A	A	A	A	A	A	A

【図面の簡単な説明】

【0322】

【図 1】本発明に使用される現像装置の一例を示す概略図である。

【図 2】本発明に使用される、中間転写ドラムを用いて多重トナー像を記録材に一括転写する画像形成装置の概略図である。

【図 3】中間転写ベルトの構成を示す概略図である。

【図 4】複数の画像形成部にて各色のトナー画像をそれぞれ形成し、これを同一転写材に順次重ねて転写するようにした画像形成装置の概略図である。

【図 5】中間転写ドラムを用い中間転写ドラム上に一次転写された 4 色のカラートナー画像を記録材に一括して二次転写する際の二次転写手段として、転写ベルトを用いた画像形成装置の概略図である。

【図 6】実施例で用いた、非磁性一成分接触現像方式の電子写真プロセスを利用した画像形成装置の概略図である。

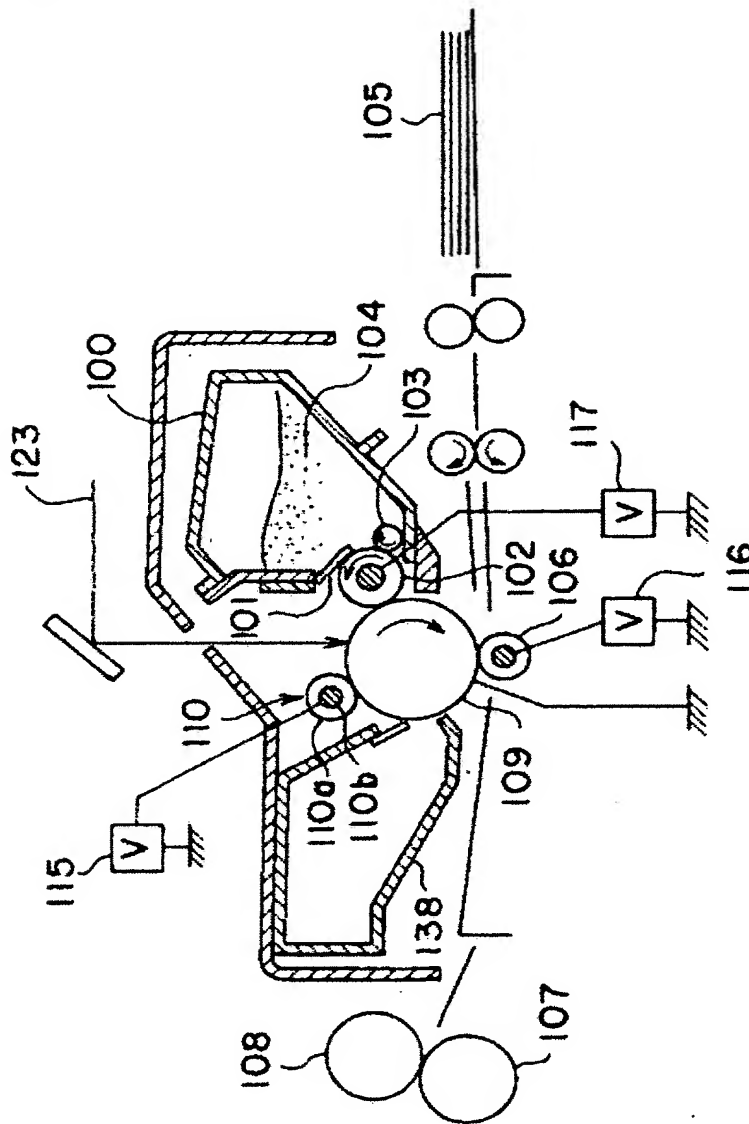
【符号の説明】

【0323】

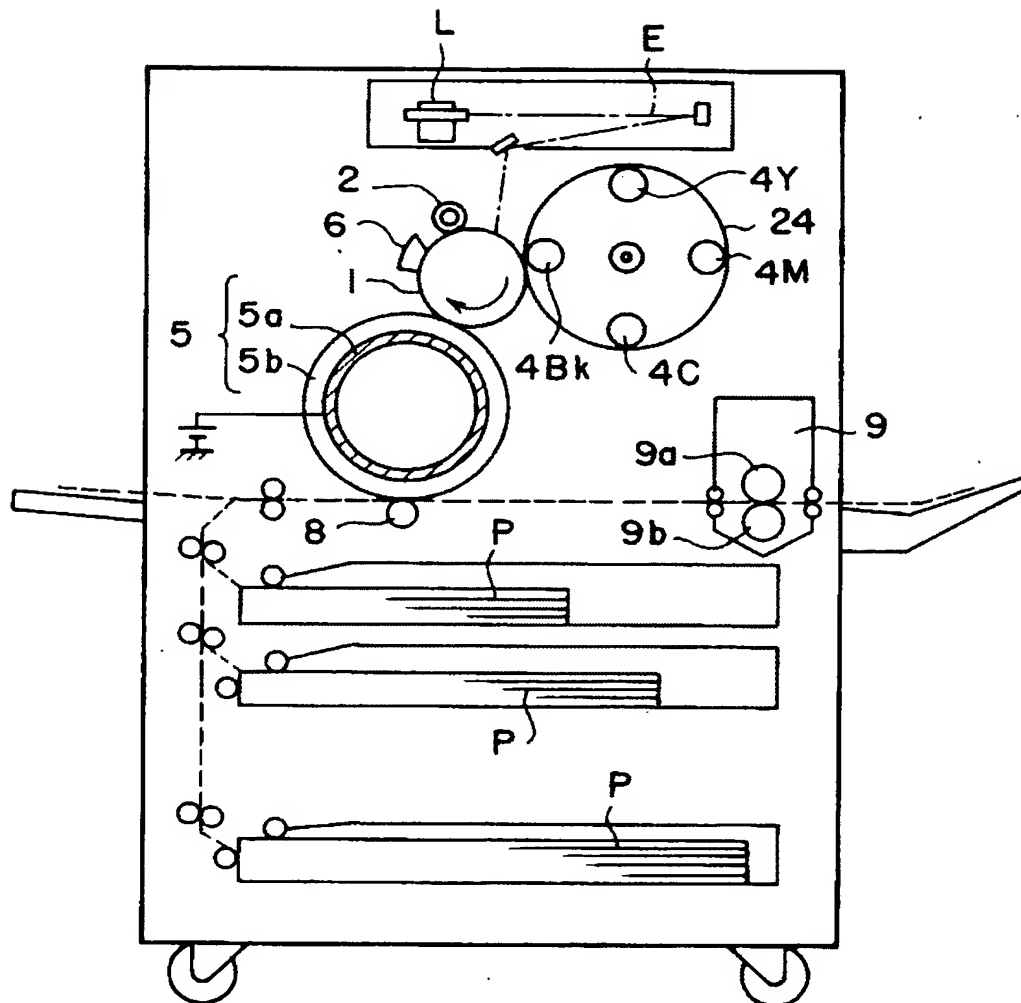
- 100 現像装置
- 101 現像ブレード
- 102 トナー担持体
- 103 塗布ローラー
- 104 トナー
- 105 被転写体
- 106 転写部材
- 107 加圧ローラー
- 108 加熱ローラー
- 109 感光体
- 110 一次帯電部材
- 110a 導電性弾性層
- 110b 芯金
- 115 バイアス電源
- 116 転写バイアス電源
- 117 現像バイアス電源
- 123 露光
- 138 クリーナー
- 1 感光体ドラム
- 2 帯電ローラー
- 4Bk ブラック現像器
- 4Y イエロー現像器
- 4M マゼンタ現像器
- 4C シアン現像器
- 5 中間転写ドラム
- 6 クリーナー
- 7 中間転写ベルトクリーナー
- 8 転写装置
- 9 定着装置
- 9a 加熱ローラー

9 b 加圧ローラー
P 記録材
1 0 中間転写ベルト
1 2 一次転写ローラー
1 3 a 二次転写対向ローラー
1 3 b 二次転写ローラー
1 4、1 5、1 6 バイアス電源
1 6 a、1 6 b、1 6 c、1 6 d 帯電手段
1 7 a、1 7 b、1 7 c、1 7 d 現像手段
1 8 a、1 8 b、1 8 c、1 8 d クリーニング手段
1 9 a、1 9 b、1 9 c、1 9 d 感光ドラム
2 0 除電器
2 2 定着手段
2 3 a、2 3 b、2 3 c、2 3 d 潜像形成手段
2 4 a、2 4 b、2 4 c、2 4 d 転写用放電手段
2 5 搬送ベルト
2 6 排出口
2 9 a、2 9 b、2 9 c、2 9 d 画像形成部
2 4 1 感光体
2 4 2 帯電ローラー
2 4 2 a 導電性弾性層
2 4 2 b 芯金
2 4 4 - 1、2 4 4 - 2、2 4 4 - 3、2 4 4 - 4 現像器
2 4 5 中間転写ドラム
2 4 5 a 弾性体層
2 4 5 b 芯金
2 4 6 転写材
2 4 7 転写手段
2 4 7 a バイアスローラー
2 4 7 a 1 導電性弾性層
2 4 7 a 2 芯金
2 4 7 c テンションローラー
2 4 8 クリーニングブレード
2 4 9 クリーニング手段
2 8 0 クリーニング手段
2 8 1 定着器
6 0 1 感光体
6 0 2 帯電ローラー
6 0 3 トナー担持体
6 0 4 ブレード
6 0 5 現像剤
6 0 6 転写材

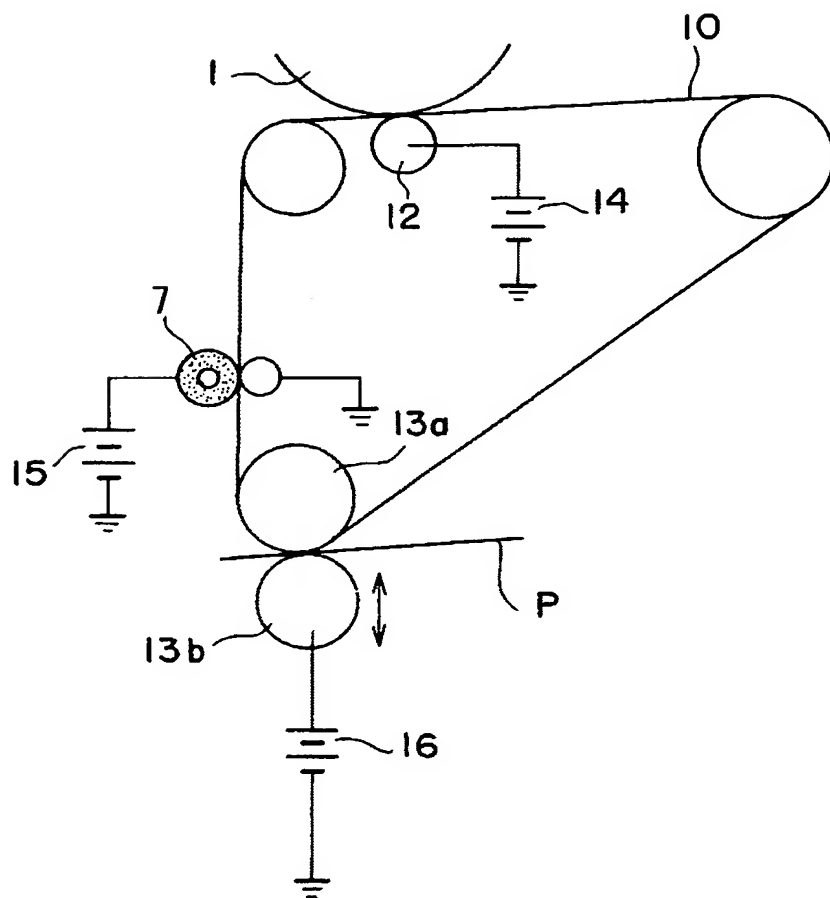
【書類名】 図面
【図 1】



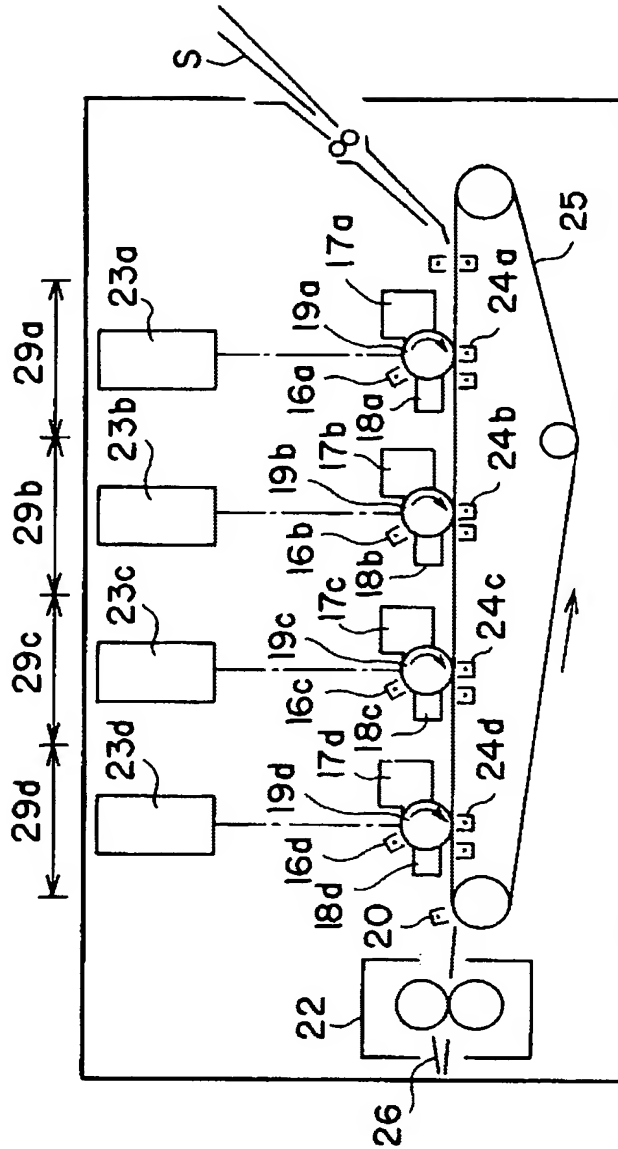
【図 2】



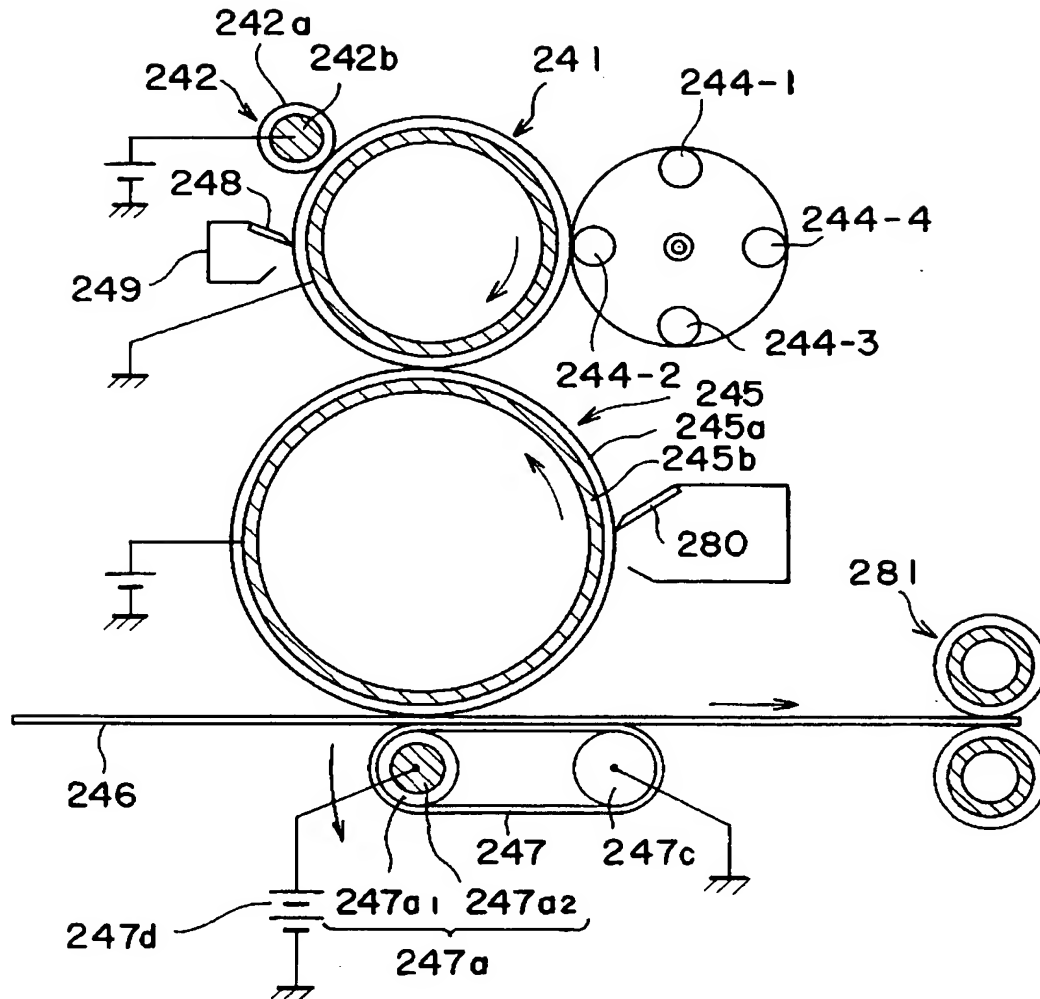
【図 3】



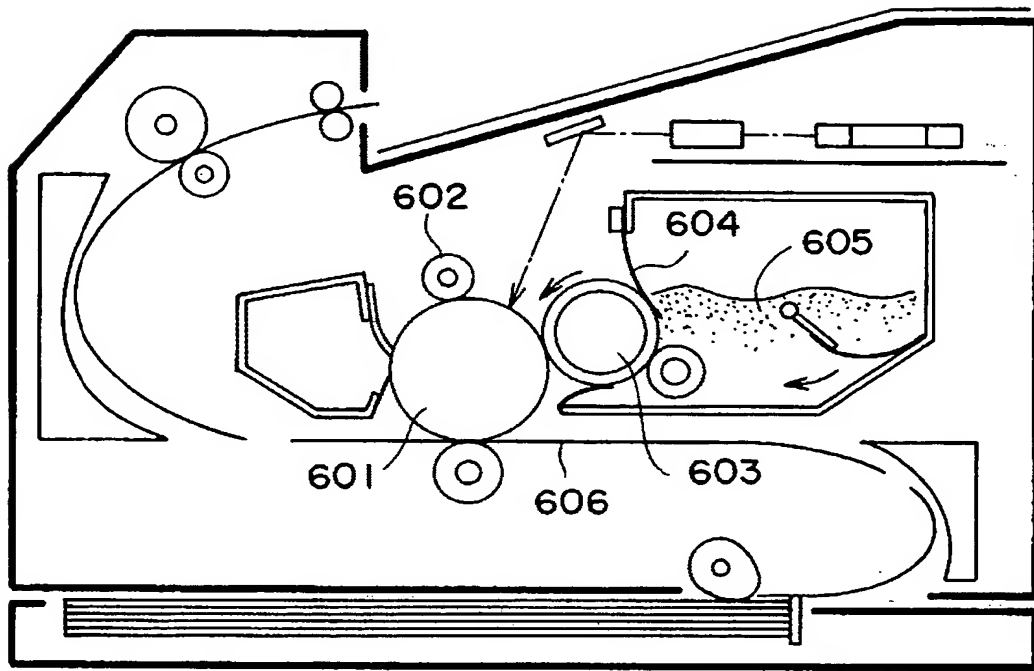
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境に左右されず安定した帯電特性を示し、品質の高い画像を得ることができ、飛散が少なく、クリーニング性も良好なトナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤及び硫黄原子を有する樹脂を含有するトナー粒子と、該トナー粒子に混合されている無機微粉末を有するトナーであって、

(1) 該トナー粒子が、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及びリンからなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、下記式

$$4 \leq (\text{上記元素の含有量の合計 (T) : ppm}) / (\text{硫黄元素の含有量 (S) : ppm}) \leq 30$$

を満足し、

(2) 該トナーの重量平均粒径 (D_4) が $3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ であり、平均円形度が $0.950 \sim 0.995$ であるトナーに関する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-049917
受付番号	50400304517
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成 16 年 3 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100090538
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャノン株式会社内

【氏名又は名称】	西山 恵三
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100096965
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャノン株式会社内

【氏名又は名称】	内尾 裕一
----------	-------

特願 2 0 0 4 - 0 4 9 9 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社